

# 石油化学

梁文杰 主 编

*Petroleum  
Chemistry*

石油大学出版社

# 石 油 化 学

梁文杰 主编

石 油 大 学 出 版 社

鲁新登字 10 号

## 内 容 提 要

本书包括两大部分。上篇着重介绍石油及石油产品的化学组成以及它们与各种性质之间的关系,并对石油化学组成的分析方法、石油产品添加剂及石油成因等作一般介绍;下篇着重介绍石油加工过程的化学原理,其中包括热转化及各种催化转化过程,并对从石油及天然气制取石油化学品作简要介绍。

本书可用作应用化学(石油化学)专业大学生教科书、石油加工专业大学生参考书,并可供石油加工方面的科研、生产及管理人员参阅。

## 石 油 化 学

梁文杰 主编

\*

石油大学出版社出版

(山东省东营市)

新华书店发行

山东省东营新华印刷厂印刷

\*

开本 787×1092 1/16 32.875 印张 842 千字

1995 年 3 月第 1 版 1996 年 11 月第 2 次印刷

印数 1501—2950 册

ISBN 7-5636-0546-0/TE·89

定价:46.00 元(平)

## 前 言

在我国首次讲授石油化学课程的是前苏联的 C. H. 波波夫教授。他以在原北京石油学院(现石油大学)授课讲稿为基础,在我国出版了《石油化学》(李奉孝等译,燃料工业出版社,1955年)。此后,冯雨荪、柳永行等结合我国的教学要求编写了《石油化学讲义》,柳永行等还编写出版了《石油化学组成分析》(中国工业出版社,1961年)。后因种种原因,石油化学课程停止开设了多年。

从1983年起,因应用化学(石油化学)专业教学需要,梁文杰和阙国和又重新编写了《石油化学讲义》,并已使用多年。在此期间,石油化学领域中又有许多新的进展,同时考虑到除作为教科书外也能供有关科技人员参阅,我们在原讲义的基础上作了较多的修订和补充。现公开出版,以飨读者。

对于石油化学这个名词的含义各国有不同的理解,此处暂且勿论。本书涉及的内容主要有两大部分,分为上、下两篇。上篇着重介绍石油及石油产品的化学组成以及它们与各种性质之间的关系,并对石油化学组成的分析方法、石油产品添加剂及石油成因等作一般介绍;下篇着重介绍石油加工过程的化学原理,其中包括热转化及各种催化转化过程,并对从石油及天然气制取石油化学品作简要介绍。为便于读者参阅,最后还编有一个包括主要石油产品规格、烃类及非烃类化合物的物理性质以及若干常用图表的附录。

石油化学是一门实践性很强的学科,很多规律都是从长期的科学实验和生产实践中总结归纳出来的,为此,本书中列举了大量具有说服力的数据和图表。这些资料中虽也包括一些本校的研究成果,但大多引自国内外有关书籍和刊物。因篇幅所限,本书每章后所列仅为主要参考文献,未将资料来源一一注明,谨此向有关作者致歉。

本书主要由梁文杰执笔,参加编写工作的有阙国和、杨秋水。

张寿增、项寿鹤、王光坝、林世雄、李奉孝、苏貽勋、刘素玉、劳永新、杨劲、李沛明、董松琦、寿德清、赵忠德、袁福学等同行专家对本书的有关章节提出了许多宝贵的意见,石油大学(华东)应用化学(石油化学)专业的师生为本书的出版做了许多工作,齐月玲绘制了插图,郑华设计了封面,为此,谨向上述诸位表示衷心的感谢。

本书涉及的面较广,有关文献资料浩如烟海,此次重编虽历时两年多,但仍感时间仓促。同时,又囿于编者的水平,本书内容中肯定会有不少谬误、不妥或疏漏之处,恳请读者不吝指出,以便今后予以订正。

编 者

1993年12月于石油大学(华东)



# 目 录

绪 论	1
-----	---

## 上篇 石油和石油产品的化学组成与使用性能

第一章 石油的化学组成	15
第一节 原油的一般性质、元素组成、馏分组成和分类	15
一、原油的一般性质	15
二、原油的元素组成	16
三、原油的馏分组成	18
四、原油的分类	19
第二节 石油的烃类组成	22
一、石油及天然气的单体烃组成	24
二、石油的烃族组成	30
三、石油的结构族组成	34
第三节 石油中的含硫化合物	35
一、石油及其馏分中硫的分布	35
二、石油中含硫化合物的组成	36
第四节 石油中的含氮化合物	42
一、石油及其馏分中氮的分布	42
二、石油中含氮化合物的组成	46
第五节 石油中的含氧化合物	48
一、石油中酸性含氧化合物的分布状况	49
二、石油中含氧化合物的组成	51
三、石油酸的性质及其利用	53
第六节 石油中的微量元素	53
一、石油中微量元素的含量及其分布	54
二、石油中微量元素存在的形态	57
第七节 石油中的胶状沥青状物质	58
一、胶质、沥青质的元素组成和平均分子量	59
二、胶质、沥青质的结构特征	61
三、石油分散体系	64
四、胶质、沥青质的性质	65
第二章 石油及天然气的成因	68
第一节 石油的无机成因说	68
一、碳化物说	68
二、宇宙说	69

三、岩浆说.....	69
第二节 石油的有机成因说 .....	69
一、生油的原始物质.....	69
二、生油环境.....	73
三、有机残体的演化与油气生成的阶段性.....	73
四、石油有机成因说的根据.....	79
五、石油的运移和富集.....	80
第三节 石油中各族烃类的形成 .....	82
一、正构烷烃的形成.....	82
二、异构烷烃的形成.....	82
三、环烷烃的形成.....	83
四、芳香烃的形成.....	84
第四节 天然气的成因 .....	84
一、生物成因气.....	84
二、油型气.....	85
三、煤型气.....	85
四、非烃气体的成因.....	86
第三章 石油及油品的物理性质 .....	88
第一节 馏程、实沸点蒸馏曲线和平衡气化曲线.....	88
一、馏程测定.....	88
二、实沸点蒸馏.....	89
三、平衡气化.....	90
第二节 平均分子量 .....	93
一、平均分子量的定义.....	94
二、数均分子量的测定方法.....	94
三、石油馏分平均分子量的近似计算方法.....	96
四、石油及其馏分的数均分子量.....	97
第三节 密度和相对密度 .....	98
一、石油及油品的密度、相对密度及其测定方法 .....	98
二、液体油品相对密度与温度、压力的关系 .....	99
三、混合油品的密度 .....	100
四、相对密度与化学组成的关系 .....	100
五、石油及其馏分的相对密度 .....	101
六、特性因数( $K$ )和相关指数( $BMCI$ ) .....	102
第四节 光学性质.....	104
一、折射率的测定 .....	104
二、折射率与化学组成的关系 .....	104
三、石油馏分及其组分的折射率 .....	105
四、比折射度、分子折射度和色散率.....	107
第五节 粘 度.....	108

一、粘度的单位 .....	108
二、粘度的测定方法 .....	109
三、粘度与剪切速率的关系 .....	110
四、粘度与化学组成的关系 .....	110
五、粘度与温度的关系 .....	111
六、粘-温性质与分子结构的关系 .....	114
七、石油及其馏分的粘度和粘-温性质 .....	114
八、粘度与压力的关系 .....	115
第六节 石油的热性质 .....	116
一、石油的比热容、焓、蒸发热、熔化热和燃烧热 .....	116
二、石油及其产品的浊点、结晶点、倾点及凝点 .....	118
三、石油产品的闪点、燃点和自燃点 .....	119
四、石油的临界性质 .....	121
第七节 石油的其它性质 .....	121
一、石油的电性质 .....	121
二、石油的导热系数 .....	122
三、石油的表面张力 .....	123
第四章 石油化学组分分离及分析方法 .....	125
第一节 精密分馏、分子蒸馏 .....	125
一、精密分馏 .....	125
二、分子蒸馏 .....	126
第二节 气相色谱法 .....	127
一、气相色谱法原理 .....	127
二、气相色谱仪 .....	128
三、气相色谱法在石油工业中的应用 .....	130
第三节 液相色谱法 .....	133
一、液固吸附色谱法 .....	133
二、离子交换色谱法 .....	137
三、凝胶渗透色谱法 .....	138
四、分配及键合相色谱法 .....	139
五、高效液相色谱法 .....	140
六、超临界流体色谱法 .....	141
第四节 元素分析方法 .....	142
一、碳和氢含量的测定 .....	142
二、硫含量的测定 .....	143
三、氮含量的测定 .....	144
四、氧含量的测定 .....	146
五、微量元素含量的测定 .....	146
第五节 由物理性质关联化学组成的方法 .....	147
一、用苯胺点法测定汽油馏分的族组成 .....	147

二、用 $n-d-M$ (折射率-密度-分子量) 法测定减压馏分的结构族组成 .....	149
三、用密度法测定重油的结构族组成 .....	150
第六节 近代物理分析方法 .....	152
一、红外光谱法 .....	152
二、核磁共振波谱法 .....	154
三、质谱法 .....	157
第七节 其它化学组分分析方法 .....	159
一、用卤素加成法测定不饱和烃含量 .....	159
二、硫醇硫的测定和博士试验 .....	159
三、酸值(或酸度)和碱性氮含量的测定 .....	160
四、用尿素包合法分离正构烷烃 .....	161
第五章 石油产品的使用性能及其与化学组成的关系 .....	163
第一节 汽油 .....	164
一、汽油机(点燃式发动机)的工作过程及其对燃料的使用要求 .....	164
二、汽油的蒸发性 .....	165
三、汽油的安定性 .....	167
四、汽油的抗爆性 .....	170
五、汽油产品的品种和牌号 .....	175
六、醇类汽油机燃料 .....	175
七、新配方汽油 .....	176
第二节 柴油 .....	177
一、柴油机(压燃式发动机)的工作过程及其对燃料的使用要求 .....	177
二、柴油的自燃性 .....	178
三、柴油的蒸发性 .....	182
四、柴油的流动性 .....	183
五、柴油的安定性、腐蚀性和洁净度 .....	183
六、柴油产品的品种和牌号 .....	184
第三节 喷气燃料(航空煤油) .....	185
一、喷气发动机的工作过程及其对燃料的要求 .....	185
二、喷气燃料的燃烧性能 .....	186
三、喷气燃料的安定性 .....	190
四、喷气燃料的低温性能 .....	191
五、喷气燃料的腐蚀性 .....	191
六、喷气燃料的洁净度 .....	192
七、喷气燃料的起电性 .....	193
八、喷气燃料的润滑性 .....	193
九、喷气燃料的牌号 .....	194
第四节 润滑油 .....	194
一、概 述 .....	194
二、内燃机润滑油 .....	199

三、齿轮油 .....	206
四、电器绝缘油 .....	207
五、液压油 .....	208
第五节 润滑脂 .....	209
一、润滑脂的组成 .....	209
二、润滑脂的结构 .....	212
三、润滑脂的制造方法 .....	213
四、润滑脂的主要性能 .....	213
五、润滑脂的分类 .....	215
第六节 石油蜡 .....	216
一、石 蜡 .....	216
二、微晶蜡 .....	219
第七节 石油沥青 .....	221
一、石油沥青的主要性能 .....	222
二、石油沥青的化学组成、胶体结构与使用性能的关系 .....	223
三、石油沥青的分类 .....	227
第八节 石油焦 .....	228
一、石油焦的分类 .....	228
二、石油焦的主要质量指标 .....	228
三、石油焦的品种 .....	229
第九节 燃料油 .....	229
一、燃料油的分类 .....	229
二、燃料油的主要性能 .....	230
第六章 润滑油和燃料添加剂 .....	232
第一节 润滑油添加剂 .....	232
一、清净与分散添加剂 .....	232
二、抗氧添加剂 .....	235
三、载荷添加剂 .....	236
四、粘度指数改进剂 .....	238
五、降凝添加剂 .....	239
六、防锈添加剂 .....	239
七、抗泡添加剂 .....	240
第二节 发动机燃料添加剂 .....	241
一、抗爆剂 .....	241
二、十六烷值改进剂 .....	242
三、流动性改进剂 .....	242
四、抗氧剂和金属钝化剂 .....	242
五、抗烧蚀剂 .....	243
六、抗静电剂 .....	243
七、防冰剂 .....	243

八、抗磨防锈剂 .....	243
<b>第七章 原油评价方法及我国主要原油的特点 .....</b>	<b>244</b>
<b>第一节 原油评价的内容 .....</b>	<b>244</b>
一、原油性质分析 .....	244
二、原油的简单评价 .....	244
三、原油的基本评价 .....	245
四、原油的综合评价 .....	245
<b>第二节 我国主要原油的性质及特点 .....</b>	<b>250</b>
一、大庆油区原油 .....	251
二、胜利油区原油 .....	251
三、辽河油区原油 .....	251
四、新疆油区原油 .....	252
五、中原油区原油 .....	252
六、华北油区原油 .....	252
<b>下篇 石油加工过程的化学原理</b>	
<b>第八章 热转化 .....</b>	<b>257</b>
<b>第一节 烃类的热转化反应 .....</b>	<b>257</b>
一、烷烃的热转化反应 .....	257
二、环烷烃的热转化反应 .....	259
三、芳香烃的热转化反应 .....	259
四、烯烃的热转化反应 .....	260
<b>第二节 烃类热解反应的历程 .....</b>	<b>262</b>
一、自由基链反应历程 .....	262
二、自由基非链反应历程 .....	265
三、分子反应历程 .....	265
<b>第三节 烃类热解反应动力学 .....</b>	<b>266</b>
一、各类单体烃的热解反应动力学 .....	267
二、烃类混合物的热解反应动力学 .....	268
<b>第四节 高温裂解 .....</b>	<b>269</b>
一、概 述 .....	269
二、原料对高温裂解的影响 .....	270
三、反应条件对高温裂解的影响 .....	273
四、烃类高温裂解反应动力学特征 .....	276
<b>第五节 减粘裂化 .....</b>	<b>277</b>
一、概 述 .....	277
二、渣油减粘裂化反应 .....	278
三、渣油在减粘裂化过程中胶体性质的变化 .....	280
四、渣油减粘裂化的影响因素 .....	280
五、临氢减粘裂化及供氢剂临氢减粘裂化 .....	281

第六节 延迟焦化	282
一、概 述	282
二、原料及反应条件对延迟焦化的影响	283
三、石油焦的生成	286
第九章 催化裂化	289
第一节 概 述	289
第二节 催化裂化反应	291
一、催化裂化反应的正碳离子历程	291
二、各族烃类的催化裂化反应	292
三、石油馏分的催化裂化	296
第三节 催化裂化催化剂	299
一、裂化催化剂的组成和结构	299
二、裂化催化剂的性能	305
三、裂化催化剂的助剂	311
四、裂化催化剂的进展	313
第四节 催化裂化反应的影响因素	313
一、催化剂的结构与性能的影响	313
二、原料化学组成的影响	315
三、反应条件的影响	319
第五节 催化裂化反应及再生动力学模型	321
一、催化裂化反应动力学模型	321
二、裂化催化剂再生动力学模型	322
第六节 重油催化裂化	323
一、重油催化裂化的原料	323
二、重油催化裂化的操作条件	324
三、重油催化裂化催化剂	325
第七节 多产低分子烯烃的催化裂化新工艺	326
一、催化裂解	326
二、多产液化气和汽油的催化裂化	328
第十章 催化重整	331
第一节 概 述	331
第二节 催化重整的化学反应	333
一、六员环烷烃脱氢反应	333
二、异构化反应	334
三、烷烃脱氢环化反应	335
四、氢解及加氢裂化反应	336
五、积炭反应	337
第三节 催化重整催化剂	338
一、催化重整催化剂的双功能特性	338
二、催化重整催化剂的组成	339



三、催化重整催化剂的失活 .....	346
四、催化重整催化剂的再生 .....	348
五、催化重整催化剂的品种及性能 .....	349
第四节 催化重整原料的影响 .....	350
一、馏分范围的选定 .....	350
二、烃类组成的影响 .....	351
三、杂质含量的影响 .....	353
第五节 反应条件对催化重整的影响 .....	354
一、反应温度 .....	354
二、反应压力 .....	355
三、空间速度 .....	356
四、氢油比 .....	356
第十一章 催化加氢 .....	358
第一节 加氢精制 .....	358
一、概 述 .....	358
二、加氢精制反应 .....	359
三、加氢精制催化剂 .....	371
四、加氢精制的影响因素 .....	375
第二节 加氢裂化 .....	378
一、概 述 .....	378
二、加氢裂化反应 .....	380
三、加氢裂化催化剂 .....	384
四、加氢裂化的影响因素 .....	386
第三节 润滑油加氢、临氢降凝和重油加氢 .....	388
一、润滑油加氢 .....	388
二、临氢降凝 .....	391
三、重油加氢 .....	394
第四节 氢气的制取 .....	398
一、烃类水蒸气转化法制氢 .....	398
二、烃类部分氧化法制氢 .....	402
第十二章 高辛烷值汽油组分的制取 .....	404
第一节 催化烷基化 .....	405
一、概 述 .....	405
二、异丁烷与烯烃的烷基化反应 .....	406
三、原料对烷基化过程的影响 .....	408
四、硫酸法烷基化 .....	409
五、氢氟酸法烷基化 .....	411
第二节 催化醚化 .....	413
一、概 述 .....	413
二、催化醚化催化剂 .....	415

三、催化醚化的影响因素 .....	415
第三节 催化异构化 .....	416
一、概 述 .....	416
二、异构化反应及催化剂 .....	418
三、异构化反应的影响因素 .....	419
第四节 催化叠合 .....	420
一、概 述 .....	420
二、叠合反应 .....	420
三、以固体酸为催化剂的催化叠合 .....	421
四、在齐格勒催化剂作用下的烯烃二聚 .....	422
第十三章 原油的预处理、石油产品的精制及废水处理 .....	424
第一节 原油的脱水脱盐 .....	424
一、原油中所含的水和盐 .....	424
二、原油脱水脱盐原理 .....	426
第二节 气体脱硫及硫磺回收 .....	430
一、气体脱硫 .....	430
二、硫磺回收 .....	431
第三节 轻质油品的精制 .....	432
一、酸碱精制 .....	432
二、催化氧化脱硫醇 .....	434
第四节 润滑油的精制 .....	436
一、溶剂脱沥青 .....	437
二、溶剂精制 .....	440
三、溶剂脱蜡 .....	443
第五节 炼油厂废水处理 .....	448
一、物理处理方法 .....	449
二、物理-化学处理方法 .....	450
三、生物化学处理方法 .....	450
第十四章 用石油及天然气制取石油化学品 .....	454
第一节 以甲烷为原料合成的产品 .....	454
一、合成气 .....	454
二、甲 醇 .....	454
三、甲烷氧化偶联制乙烯 .....	455
第二节 以低分子烯烃为原料合成的产品 .....	455
一、以乙烯为原料的合成 .....	455
二、以丙烯为原料的合成 .....	457
三、以丁烯和丁二烯为原料的合成 .....	458
第三节 以芳香烃为原料合成的产品 .....	459
一、以苯为原料的合成 .....	459
二、以甲苯为原料的合成 .....	461

三、以二甲苯为原料的合成 .....	462
第四节 以高级烷烃为原料合成的产品 .....	463
一、高级脂肪酸 .....	463
二、高级脂肪醇 .....	463
三、氯化石蜡 .....	463
四、长链二元酸 .....	464
五、单细胞蛋白 .....	464

## 附 录

附录一 烃类及非烃类的物理性质 .....	467
附表 1-1 正构烷烃的物理性质 .....	467
附表 1-2 异构烷烃的物理性质 .....	468
附表 1-3 环烷烃的物理性质 .....	469
附表 1-4 烯烃的物理性质 .....	470
附表 1-5 二烯烃及炔烃的物理性质 .....	471
附表 1-6 芳香烃的物理性质 .....	472
附表 1-7 含氧化合物的物理性质 .....	473
附表 1-8 含硫、含氮、含氯化合物的物理性质 .....	474
附录二 常用图表 .....	475
附表 2-1 国际单位与其它单位换算表 .....	475
附表 2-2 相对密度与 API 度换算表 .....	476
附表 2-3 石油密度温度系数( $\gamma$ 值)表 .....	477
附表 2-4 运动粘度、恩氏粘度、赛氏粘度、雷氏粘度对照表 .....	477
附表 2-5 不同温度下水的蒸气压 .....	480
附图 2-1 n-d-M 法求 $\%C_A$ 列线图(20℃) .....	481
附图 2-2 n-d-M 法求 $\%C_R$ 列线图(20℃) .....	482
附图 2-3 n-d-M 法求 $R_A$ 列线图(20℃) .....	483
附图 2-4 n-d-M 法求 $R_T$ 列线图(20℃) .....	484
附图 2-5 n-d-M 法求 $\%C_A$ 列线图(70℃) .....	485
附图 2-6 n-d-M 法求 $\%C_R$ 列线图(70℃) .....	486
附图 2-7 n-d-M 法求 $R_A$ 列线图(70℃) .....	487
附图 2-8 n-d-M 法求 $R_T$ 列线图(70℃) .....	488
附图 2-9 石油馏分性质关联图 .....	489
附录三 常用油品的质量标准 .....	490
附表 3-1 车用汽油的质量标准 .....	490
附表 3-2 轻柴油的质量标准(GB252-87) .....	491
附表 3-3 喷气燃料的质量标准 .....	492
附表 3-4 低硫石蜡基原油基础油国内标准 .....	493
附表 3-5 低硫中间基原油基础油国内标准 .....	494
附表 3-6 环烷基原油基础油国内标准 .....	495

附表 3-7	L-EQC 汽油机油的质量标准(GB11121-89)	496
附表 3-8	L-EQD 汽油机油的质量标准(SH 0531-92)	497
附表 3-9	L-EQE 汽油机油的质量标准(SH 0524-92)	498
附表 3-10	L-ECC 柴油机油的质量标准(GB 11122-89)	499
附表 3-11	L-ECD 柴油机油的质量标准(GB 11123-89)	500
附表 3-12	普通车辆齿轮油的质量标准(SH 0350-92)	501
附表 3-13	重负荷车辆齿轮油(GL-5)质量标准(GB 13895-92)	502
附表 3-14	L-AN 全损耗系统用油的质量标准(GB 443-89)	503
附表 3-15	变压器油的质量标准	504
附表 3-16	道路石油沥青的质量标准(SH 0522-92)	505
附表 3-17	延迟石油焦(生焦)的质量标准(SH 0527-92)	506
附表 3-18	石油酸的质量标准(SH 0530-92)	507
附录四	1993 年世界油气估计探明储量及油气产量	508
附表 4-1	1993 年世界油气估计探明储量	508
附表 4-2	1993 年世界原油产量	509
附表 4-3	1993 年世界天然气产量	510

## 绪 论

据考证,人们于三 四千年前就已发现和利用石油。在古代,中东的巴比伦人曾把石油用于建筑和铺路。我国也是最早发现和利用石油的国家之一,早在西周(约公元前 11 世纪~公元前 8 世纪)初期,在《易经》中就有了“泽中有火”的记载。至公元 1 世纪,东汉班固在《汉书·地理志》中写道:“高奴有洧水可燃”(高奴是古县名,在今陕北延长一带;“燃”为古“燃”字)。公元 6 世纪初,北魏郦道元在他所著的《水经注》中,引述了西晋张华于公元 3 世纪所著《博物志》中的一段记载,对石油有了更详细的描述:“酒泉延寿县南山,出泉水,大如管,注地为沟。水有肥,如肉汁,取著器中,始黄后黑,如凝膏,燃极明,与膏无异,膏车及水碓缸甚佳,彼方人谓之石漆。”此后,至公元 11 世纪,北宋沈括在《梦溪笔谈》中首次命名了“石油”,并提出了“石油至多,生于地中无穷”的科学论断。到 12、13 世纪,在陕北延长一带就出现了我国历史上最早的一批油井。由此可见,在古代,我国在石油与天然气的开采和利用方面,都曾创造过光辉灿烂的成就,当时在世界上居于领先地位。

从 19 世纪中叶起,近代石油工业迅速兴起,石油作为一种重要的能源、优质的有机化工原料,在世界政治和经济中的地位日趋重要,它在各国的国民经济和国防建设中可以说起着举足轻重的作用。

### 一、石油工业的历史及现状

#### 1. 世界石油工业的历史及现状

近代石油工业的历史,一般是从 19 世纪中叶各国采用机械钻井开始算起。1859 年,美国在宾夕法尼亚州打出了第一口油井,井深为 21m,日产原油约 2 吨;俄国也于 1860 年开始采油。所以,迄今石油工业也只有约 130 年历史。

在 19 世纪后半叶,可以说是石油的“灯油时期”。人们开采石油的目的,主要是为了制取灯油以供照明用。从 20 世纪初开始,随着内燃机的不断扩大应用,石油的利用进入了“动力时期”。石油的轻、重馏分可以作为汽油机和柴油机的燃料,石油动力的利用使得交通运输和军事装备有了质的飞跃。至本世纪后半叶,石油的利用又进入了一个“综合利用时期”。也就是说,石油除用作动力燃料外,又成为主要的有机化工原料,这样使石油工业在国民经济中的地位变得更加重要了。

从表 0-0-1 可以看出,在本世纪中,石油在世界能源构成中的份额是逐渐上升的,曾增至约 50%,后虽稍有回落,目前仍占约 40%。此外,天然气也占到约 20%,油气两者合计约占 60%,足见它们已是当今世界上主要的能源。

石油和天然气都是不可再生的能源,因而搞清它们的储量是十分重要的问题。但由于储量问题涉及许多复杂因素,众说纷纭,迄今尚无定论。根据美国《Oil & Gas Journal》1993 年底提供的资料(见附录),全世界石油估计探明储量为 1369 亿吨,其中居前 10 位的国家或地区见表 0-0-2,我国居第 9 位。全世界天然气估计探明储量为 142 万亿  $m^3$ ,其中居前 10 位的国家或地区,也见表 0-0-2。由于受资料来源的局限,该表所列的数据不一定都准确,仅供参考。

表 0-0-1 1900~1992 年世界能源消费构成的变化

年份	能源消费量 亿吨标准煤	能源构成, %			
		煤炭	石油	天然气	水力、核能
1900	7.75	95.0	4.0		1.0
1937	20.13	69.7	18.9	5.2	6.2
1950	26.64	59.3	29.8	9.3	1.6
1955	34.26	52.7	34.4	11.2	1.7
1960	44.78	48.9	35.8	13.4	1.9
1965	55.88	40.6	41.2	16.1	2.1
1970	74.20	32.6	46.6	18.7	2.1
1975	85.70	30.7	47.2	19.3	2.8
1978	93.32	29.8	48.8	18.6	2.8
1986	108.54	30.0	38.0	20.0	12.0
1987	111.59	30.5	37.6	19.9	12.0
1988	115.11	30.0	38.0	20.0	12.0
1989	114.47	27.8	38.3	21.3	12.6
1990	—	27.3	38.6	21.6	12.5
1992	111.35	27.8	40.1	22.9	9.2

表 0-0-2 1993 年油气估计探明储量居世界前 10 位的国家和地区

位次	国家或地区名	估计石油 探明储量 亿吨	位次	国家或地区名	估计天然气 探明储量 万亿 m <sup>3</sup>
1	沙特阿拉伯	354.4	1	独联体	56.52
2	伊拉克	137.0	2	伊 朗	20.66
3	阿拉伯联合酋长国	131.8	3	卡塔尔	7.08
4	科威特	128.8	4	阿拉伯联合酋长国	5.46
5	伊 朗	127.2	5	沙特阿拉伯	5.25
6	委内瑞拉	86.8	6	美 国	4.67
7	独联体	78.1	7	委内瑞拉	3.65
8	墨西哥	69.8	8	阿尔及利亚	3.62
9	中 国	32.9	9	尼日利亚	3.40
10	美 国	32.5	10	伊拉克	3.10

\* 资料引自美国《Oil & Gas Journal》1993 年 12 月 27 日号。

值得注意的是,参加石油输出国组织(Organization of Petroleum Exporting Countries,简称 OPEC,中文音译为欧佩克,其成员有伊朗、伊拉克、科威特、沙特阿拉伯、委内瑞拉、卡塔尔、印度尼西亚、利比亚、阿拉伯联合酋长国、阿尔及利亚、尼日利亚、厄瓜多尔及加蓬)国家的石油探明储量达 1058 亿吨,占全世界总储量的 77%;其天然气探明储量达 57 万亿 m<sup>3</sup>,占全世界总储量的 40%。其中,尤其是沙特阿拉伯的石油探明储量为 354.4 亿吨,占到世界总储量的四分

之一之多。可见,欧佩克国家在世界石油经济中的地位是举足轻重的。

实际上,由于技术水平等的限制,世界上还有一部分石油及天然气的储量尚未探明。据估计,世界常规石油的总资源量约为 3000 亿吨。此外,还有重质油、油砂、油页岩等非常规石油资源,它们的储量折算为石油估计有八、九千亿吨之多,这些将在下个世纪成为石油的重要来源。

自 70 年代中期以来,世界石油的年产量大体都在 30 亿吨上下。从 19 世纪末到 1975 年,在世界上美国的石油产量一直领先,最高年产量曾达 5 亿多吨,后为前苏联超过,前苏联的石油最高年产量曾达 6 亿多吨。近年来,由于美国国内石油资源的逐渐枯竭和独联体石油产量的急剧下降,现在沙特阿拉伯已位居榜首。据 1993 年统计,原油产量居世界前 10 位的国家和地区及它们的原油年产量见表 0-0-3。其中,我国的原油年产量为 1.4477 亿吨,居第 5 位。其它各国的原油产量见附录。在 1993 年世界原油总产量 29.8 亿吨中,欧佩克国家的原油产量合计达 12.3 亿吨,占世界总产量的 41% 之多。

表 0-0-3 1993 年原油产量居世界前 10 位的国家和地区

位次	国家或地区名	1993 年原油产量,亿吨	位次	国家或地区名	1993 年原油产量,亿吨
1	沙特阿拉伯	3.9907	6	墨西哥	1.3317
2	独联体	3.9233	7	委内瑞拉	1.1659
3	美国	3.4480	8	挪威	1.1237
4	伊朗	1.8200	9	阿拉伯联合酋长国	1.0741
5	中国	1.4477	10	尼日利亚	0.9479

## 2. 我国石油工业的历史及现状

我国虽是世界上最早发现和利用石油及天然气的国家之一,但自 19 世纪中叶起,我国由于封建制度的桎梏及帝国主义的侵略和压迫,沦为半封建半殖民地的境地,社会生产力的发展十分缓慢,近代石油工业的基础极为薄弱。虽从 1878 年起我国即开始用钻机打油井,但直至 1949 年中华人民共和国成立之前,投入过开发的只有台湾苗栗、陕西延长、新疆独山子、甘肃老君庙等几个规模很小的油田,以及四川自流井、石油沟、圣灯山和台湾锦水、竹东、牛山、六重溪等几个气田。从 1904 年至 1948 年的 45 年中,全国累积生产原油只有 300 万吨左右,其中天然石油仅为 67.7 万吨,大部分为人造石油。1948 年,我国大陆仅生产天然石油 8.1 万吨。

1914~1916 年,美孚石油公司在陕北延长及其周围地区进行石油地质勘查及钻探失败后,“中国贫油”的论调就广为传播。但是,我国的地质学家李四光、谢家荣等却明确地提出了不同的看法。在当时极端困难的条件下,我国的地质工作者不畏艰险,先后在陕西、甘肃、四川、新疆、青海等地进行了艰苦卓绝的油气资源勘查活动,从实践到理论上作出了不少有益的探索,创造性地提出了陆相生油的观点。

中华人民共和国成立以来,油气资源勘查工作遍及 390 万平方公里的沉积岩展布区内,取得了丰硕的成果。已在 76 个盆地进行了油气资源勘查,在其中 35 个盆地中发现了油气显示,在 21 个陆上盆地和 5 个海上盆地中发现了工业性油气田。迄今,全国共发现油气田 452 个,其中油田 342 个、气田 110 个,储量在亿吨以上的大油田有 26 个,储量在 100 亿立方米以上的气田有 17 个。地质矿产部和石油工业部于 1987 年对我国石油资源的初步定量预测结果为 614~787 亿吨,1990 年对天然气资源量测算的结果约为 43 万亿立方米。事实充分说明,我国是油



气资源比较丰富的国家之一,但若以人均数量来衡量,则还是比较少的。

从 50 年代后半期开始,我国的石油勘探在西北和东北地区相继获得重大发现,找到了克拉玛依油田和大庆油田。大庆油田的发现和开发,是我国石油工业史上最重要的里程碑,它从根本上改变了我国石油工业的落后面貌,并使之成为我国国民经济最重要的基础工业部门之一。60 年代在渤海湾盆地连续发现了胜利、大港等油田,到 70 年代又相继发现了任丘、辽河、中原等油田,为我国东部油气工业的崛起奠定了基础。近年来,又在塔里木这个我国最大的沉积盆地上,首次在我国海相古生代地层中发现了一批油气田,这将成为我国油气开发的重要战略接替基地,具有十分深远的意义。此外,在南海珠江口盆地和东海盆地等进行的海上油气勘探开发也有重大的突破。

根据我国的资源状况,我国的能源构成具有自己的特点。我国的煤炭资源极为丰富,已探明的储量约为 7000 亿吨,在世界上仅次于苏联和美国,而我国原煤的年产量已超过 11 亿吨,位居世界榜首。相对于煤炭而言,我国的石油资源是比较少的。因此,由表 0-0-4 可见,我国的能源构成中是以煤炭为主,约占 75%;石油所占的份额仅为 17%左右,明显低于世界平均值;而天然气在能源构成中仅占 2%,急需大力发展。由此可见,从我国的国情出发,必须十分珍惜石油资源,把它用于制取发动机燃料和石油化学品,而尽量不去当作锅炉燃料烧掉。

表 0-0-4 我国的能源消费构成

年 份	能源消费量 (百万吨标准煤)	能 源 构 成,%			
		煤炭	石油	天然气	水力
1952	46.95	95.00	3.37	0.02	1.61
1955	69.68	92.94	4.91	0.03	2.12
1960	165.40	89.23	6.61	0.93	3.23
1965	189.01	86.45	10.27	0.63	2.65
1970	292.91	80.89	14.67	0.92	3.52
1975	454.25	71.85	21.07	2.51	4.57
1980	602.75	71.81	21.05	3.14	4.00
1985	764.26	75.85	17.09	2.25	4.81
1989	969.30	75.8	17.2	2.1	4.9
1990	987.03	76.2	16.6	2.1	5.1
1991	1023.00	76.0	17.0	2.0	5.0

我国自 1949 年以来原油生产的发展情况见表 0-0-5。由表可见,1955 年我国原油产量仅约一百万吨;而经过 10 年后,由于大庆油田的发现和开发,至 1965 年原油产量就增长了 10 倍,超过了一千万吨;再过 13 年,到 1978 年原油产量又增长了 10 倍,达到了一亿吨,跻身于世界石油大国。此后,我国的原油产量一直稳步上升,1993 年原油产量为 1.4477 亿吨,居世界第 5 位。1993 年我国天然气产量为 161.8 亿立方米。表 0-0-6 所列为 1993 年我国各油区的油气产量,其中原油产量居前 5 位的油区依次为:大庆、胜利、辽河、新疆和中原;天然气产量居前 5 位的区域依次为:四川、大庆、辽河、胜利和中原。

表 0-0-5 我国历年原油产量

年份	产量,万吨	年份	产量,万吨
1949	12	1972	4567
1950	20	1973	5361
1951	31	1974	6485
1952	44	1975	7706
1953	62	1976	8716
1954	79	1977	9364
1955	97	1978	10405
1956	116	1979	10616
1957	146	1980	10595
1958	226	1981	10122
1959	373	1982	10212
1960	520	1983	10601
1961	531	1984	11461
1962	575	1985	12489
1963	648	1986	12960
1964	848	1987	13400
1965	1131	1988	13700
1966	1455	1989	13760
1967	1388	1990	13834
1968	1599	1991	14000
1969	2174	1992	14168
1970	3065	1993	14477
1971	3941	—	—

表 0-0-6 1993 年我国各油气区油气产量

油气区名称	原油产量,万吨	天然气产量,亿 m <sup>3</sup>
大 庆	5590.2	22.27
胜 利	3270.2	13.69
辽 河	1420.1	17.56
新 疆	760.2	8.43
中 原	550.1	11.48
华 北	460.0	2.73
大 港	405.0	3.54
吉 林	334.7	2.05
河 南	213.1	0.40
长 庆	180.3	0.55
塔里木	160.0	0.23
吐鲁番-哈密	115.2	0.93
青 海	108.4	0.46
江 苏	86.2	0.27
江 汉	81.0	0.83
玉 门	44.7	0.13
冀 东	42.7	0.29
四 川	15.1	67.96
滇黔桂	14.1	1.12
海洋总公司所属油气区	463.3	2.99

## 二、炼油工业的历史及现状

### 1. 世界炼油工业的历史及现状

1823年,俄国杜比宁三兄弟建立了世界上第一座釜式蒸馏炼油厂。1860年,B. Silliman建立了美国最早的原油分馏装置。至19世纪末,全世界已建起了许多炼油厂,大多采用的是釜式蒸馏,主要生产照明用煤油,而汽油和重质油则因当时还没有找到合适的用途,成了难以处理的废料。

到20世纪初,由于内燃机的问世、汽车工业的突飞猛进以及第一次世界大战的刺激,汽油的需要量激增,仅从原油蒸馏中得到的汽油就远不能满足需要。这样,石油的二次加工便应运而生,1913年W. M. Burton首先在美国使石油热裂化生产汽油的工艺付诸工业化。至本世纪30年代,炼油工业的另一重要进展是润滑油生产技术的发展和完善。40年代则是炼油工业由热加工转向催化加工的时期,固定床催化裂化工艺在1936年的工业化是炼油工业发展中的一项重大突破。50年代是炼油工业催化加工全面发展的时期,除流化床催化裂化得到迅速发展外,又开发了以生产高辛烷值汽油为主要目的的催化重整工艺。与此同时,催化重整装置副产的大量廉价氢气又促进了加氢精制技术的发展。此后,又出现了加氢裂化等工艺。近年来,炼油技术又进一步发展,炼油催化剂日新月异,性能不断改进;添加剂生产技术的进步,使润滑油的质量有很大的提高;高效节能设备的采用,使炼油能耗明显下降;在环境保护方面,措施也日臻完善。

### 2. 我国炼油工业的历史及现状

由于历史原因,我国现代炼油工业的起步比较晚。1907年,陕西地方当局兴办了延长石油官矿局炼油房,在我国首先用单独釜生产灯用煤油。1909年,新疆也开始炼油。至1940年,在玉门建起了日炼200吨原油的蒸馏装置,并用热裂化装置进行原油的二次加工。但是,直到1949年,全国只是在玉门、独山子、延长、大连等地有少数几个规模很小的炼油厂,以及在东北抚顺、锦州、锦西、桦甸等地有几个以煤和油页岩为原料的人造石油厂。当时所需要的油品绝大部分仰仗进口。

在50年代,先是对一些在战争中被破坏的炼油厂和人造石油厂进行了恢复和扩建,接着就从前苏联引进技术和设备,在兰州兴建了我国第一座年加工能力为100万吨的现代化炼油厂。兰州炼油厂的建成投产使我国炼油工业在技术水平、装备水平和产品质量等方面都有了很大的提高。进入60年代以后,随着大庆油田的开发,我国原油的产量迅速增长,与此相适应,我国的炼油工业也突飞猛进地发展。依靠自己的力量先后建起了大庆炼油厂、胜利炼油厂、东方红炼油厂等,其年加工能力为150万吨至250万吨。相继掌握了流化床催化裂化、催化重整、延迟焦化、加氢裂化、烷基化等工艺,以及配套的催化剂制造技术。这样就大大缩小了我国与世界炼油先进技术的差距。

至80年代,随着我国的改革开放,炼油工业又进入一个新的发展时期,在积极开发应用新技术新工艺的同时,扩大了与国外的技术合作,有选择地引进国外先进技术,有计划有重点地对原有工艺与设备进行技术改造。突出表现在:①重油催化裂化技术的掌握和迅速推广;②催化加氢能力的扩大和技术水平的提高;③炼厂气的比较充分的综合利用;④石油产品逐步按照国际标准更新换代。

表0-0-7所示为我国炼油工业自1949年以来的发展情况,表0-0-8为1992年我国主要炼油装置的加工能力。我国现已有年加工能力超过100万吨的大中型炼油厂30余座,其中茂名

炼油厂、胜利炼油厂、东方红炼油厂、大庆炼油厂、抚顺石油二厂、锦西石油五厂、大连石油七厂、上海炼油厂、南京炼油厂、洛阳炼油厂等的年加工能力均已接近或超过500万吨。

总之,经过了40多年的艰苦奋斗,我国的原油加工能力已在世界上居第四位,仅次于美国、苏联及日本,从规模及技术水平上已跻身于世界前列。

表 0-0-7 我国炼油工业的发展情况

年 份	原油加工 能力 万吨	实际加工 原油量 万吨	汽、煤、柴、 油产品 总量 万吨	石油产品 品种数	平均综合 能耗 MJ/吨原油	石油产品 自给率 %	石油产品 出口量 万吨
1949	17	12	3.5	12	—	<10	—
1952	99	53	26	38	—	29	—
1957	245	174	109	140	—	39	—
1959	579	396	230	390	—	41	—
1965	1423	1083	617	494	—	100	17
1970	4402	2769	1362	577	—	100	48
1975	6764	5087	2483	636	—	100	222
1978	9291	7069	3352	656	—	100	242
1979	9311	7146	3538	—	3232	—	341
1983	10438	7757	3692	—	3056	—	539
1985	10613	8450	4024	—	2935	—	661
1988	11572	10160	4843	—	2904	—	528
1992	16026	12114	6275	—	—	—	482

表 0-0-8 我国主要炼油装置的加工能力(1992年)

装置名称	加工能力 万吨/年	占一次加工能力 的比率, %
常减压蒸馏	16026	—
催化裂化	4621	28.83
热裂化	412	2.57
延迟焦化	998	6.23
催化重整	460	2.87
加氢精制	1099	6.86
加氢裂化	532	3.32
氧化沥青	333	2.08
润滑油生产	298	1.86

### 三、石油化学工业的历史及现状

这里所谓的石油化学工业是指以石油及天然气为原料生产石油化学品的工业,也就是习惯上称为的石油化工,当然,广义地讲,炼油工业也属于石油化学工业的一部分。

#### 1. 世界石油化学工业的历史及现状

石油化学工业是 20 世纪 20 年代在美国兴起的。1917 年,美国 C. Ellis 利用炼厂气中的丙烯合成了异丙醇,并付诸工业化,成为世界上第一个石油化学品,这标志着石油化工的发端。1923 年,出现了第一个以裂解乙烯为原料的石油化工厂,从此改变了单纯用煤及农林产品为原料制取有机化学品的局面。此后,以石油及天然气为原料生产合成纤维、塑料、合成橡胶的技术迅速发展。至 1950 年,美国的乙烯年产量达 68 万吨,石油化工产品占有机化工产品的 60% (1940 年仅占 5%)。

到 60 年代,石油化工进入了发展的黄金时期。如表 0-0-9 所示,较发达国家有机合成工业的原料自煤及农林产品转向石油及天然气的速度大大加快。

表 0-0-9 较发达国家的有机合成原料结构的变化

年 份	石油及天然气在有机合成原料中所占的比例, %			
	美 国	德 国	法 国	日 本
1960	88	50	50	55
1975	98	90	90	90

目前,全世界有石油化工联合企业 1000 多个,所用的原料油约占原油总产量的 8.4%,所用的天然气约占天然气总产量的 10%。1993 年全世界的乙烯产量已达 6096 万吨。表 0-0-10 所示为 1992 年居世界前 10 位的国家和地区的乙烯产量。

表 0-0-10 1992 年乙烯产量居世界前 10 位的国家和地区

位 次	国家或地区名	乙烯产量,万吨	位 次	国家或地区名	乙烯产量,万吨
1	美 国	1866	6	法 国	265
2	日 本	610	7	加拿大	250
3	德 国	339	8	沙特阿拉伯	219
4	苏联体	297	9	中 国	200
5	韩 国	281	10	英 国	193

## 2. 我国石油化学工业的历史及现状

旧中国的化学工业基础十分薄弱,特别是有机合成工业更是落后,到 1949 年,全国有机化工原料的年产量才只有 900 吨。

我国的石油化工起步于 50 年代末、60 年代初。第一套工业规模的乙烯装置是在 50 年代由前苏联援助、在兰州合成橡胶厂内建立的年产 5000 吨乙烯装置。该装置于 1961 年投产,取代了原来以粮食酒精为原料合成橡胶的路线,从此开始了我国的石油化学工业。此后,于 70 年代中期,在兰州引进了砂子炉裂解制乙烯装置。至 70 年代末期,又引进了管式炉裂解制乙烯技术和装备,相继建设了燕山石油化工公司 30 万吨乙烯装置、上海石油化工总厂 11.5 万吨乙烯装置和辽阳石油化纤公司 7.5 万吨乙烯装置。进入 80 年代后,我国的石油化工有了突飞猛进的发展,先后又兴建了大庆、齐鲁、扬子、上海四套 30 万吨乙烯装置,使我国目前的乙烯年产量跃至 200 万吨,在世界上居第 9 位。表 0-0-11 所列为我国历年石油化工产品的产量。

由此可见,自 60 年代初以来的 30 年间,我国乙烯的生产能力扩大了近 400 倍。第一个 10 年,从年产量 5 千吨增至年产 5 万吨,扩大了 10 倍;第二个 10 年,从年产 5 万吨增至年产 50 万吨,又扩大了 10 倍;第三个 10 年,又从年产 50 万吨增至年产 200 万吨,再扩大 4 倍,发展速度是相当快的。但是与发达国家相比,尤其是从人均石油化学品产量来看,仍有相当大的差距。

因此,目前一方面对现有的乙烯装置进行扩建,另一方面又在新建一批乙烯装置,以期使我国的石油化学工业进一步持续高速发展,来满足国民经济及人民生活对石油化学品日益增长的需要。

表 0-0-11 全国主要石油化工产品产量<sup>①</sup>

单位:万吨

项 目	1949 年	1952 年	1957 年	1962 年	1965 年	1970 年	1975 年	1978 年	1980 年	1984 年	1985 年	1992 年
乙 烯	—	—	—	0.08	0.30	1.51	6.47	38.03	48.99	64.80	65.21	200.34
塑 料	—	0.20	1.30	4.00	9.70	17.60	33.00	67.90	89.80	118.00	123.20	333.21
合成橡胶	—	—	—	0.13	1.59	2.54	5.67	10.19	12.30	17.41	18.11	37.26
合成纤维	—	—	—	0.04	0.52	3.62	6.57	16.93	31.41	57.58	77.06	186.21
合成氨	0.50	3.80	15.30	48.30	148.4	244.5	607.7	1183.5	1497.5	1837.4	1716.1	2298.3
10 种主要有机原料产量	精甲醇	—	—	0.05	1.95	4.43	8.22	13.70	21.19	29.80	47.40	85.13
	纯 苯	0.09	0.83	5.00	6.09	11.80	16.67	21.25	31.93	36.00	41.61	81.90
	工业苯	—	—	—	—	0.54	1.33	4.67	5.86	6.54	7.63	—
	苯 酚	—	—	0.62	0.91	2.09	3.15	4.13	6.25	5.88	7.53	—
	苯 酐	—	—	0.01	0.52	1.47	2.62	4.23	5.05	6.62	7.70	17.02
	合成酒精	—	—	—	—	—	0.14	2.51	2.95	2.67	8.75	—
	冰醋酸	—	—	0.24	0.87	2.08	3.54	6.69	10.46	12.46	17.79	44.37
	丙 酮	—	—	0.07	0.41	0.73	1.29	2.20	3.19	3.47	3.63	6.03
	丁 醇	—	—	0.13	0.74	1.45	2.62	3.19	3.55	4.81	5.34	10.58
	辛 醇	—	—	—	—	0.01	0.26	0.66	0.48	0.62	4.16	13.43
	总 计	0.09	0.83	6.12	11.49	24.60	39.84	63.26	90.91	108.87	151.54	—

① 合成氨、塑料、合成橡胶、合成纤维及有机原料产量包括非石油和天然气为原料生产的产品。

#### 四、石油化学学科沿革

石油化学是一门研究石油的组成、性质及其加工成为发动机燃料、润滑剂和石油化学品过程中的化学问题的学科。它是有机化学、物理化学及分析化学等基础科学在石油领域中的应用。其范围大体包括:石油及其产品的化学组成与性质;石油热转化及催化转化的化学原理;润滑油及添加剂化学;石油化学品合成化学原理等。

石油化学的研究工作始于 20 世纪初期,以美国和俄国为发祥地。在美国,“Petroleum Chemistry”一词最初见于 1907 年的美国《Chemical Abstract》。美国化学学会(American Chemical Society,简称 ACS)于 1922 年成立石油化学分会(Division of Petroleum Chemistry)一事,可认为是石油化学学科形成的重要标志。英国 B. Redwood 于 1895 年出版的《Petroleum and Its Products》一书是世界上最早的一本关于石油的专著。前苏联 C. C. 那苗特金在 1934 年出版的《石油化学》是世界上最早的石油化学教科书。

随着石油工业和石油加工工业的发展,在本世纪 30、40 年代,各国开展了大量关于石油化学的研究工作。在此基础上,50 年代出版了一批有重要学术价值的著作,使石油化学学科的水平提高到一个新的高度。其中有代表性的著作有下列一些:

荷兰的 K. van Nes 和 H. A. van Weston 在 1951 年出版了《Aspects of Constitution of Mineral Oils》。该书在 J. J. Leendertse 和 H. I. Waterman 等工作的基础上,对于借助折射率、

密度、分子量关联石油结构族组成的 n-d-M 法的理论基础、实验根据进行了翔实的介绍和全面的论述,使该法更加系统和完善。

前苏联 H. И. 切尔诺茹科夫等在 1951 年出版的《矿物油料化学》一书,是关于润滑油化学方面的专著,书中对于石油润滑油的化学组成及其与使用性能之间的联系进行了深入的讨论。

根据美国石油学会(American Petroleum Institute,简称 API)第 6 号课题组自 1927 年开始历时 25 年的研究工作,F. D. Rossini 等于 1953 年出版了《Hydrocarbons from Petroleum》专著。该书全面总结了此项在世界上具有开创性的工作,使人类第一次对石油中轻馏分的单体烃组成有较深入的认识,将石油化学组成的研究工作推进了一大步。

至 1954 年,美国 B. T. Brooks 等主编的《The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons》全面汇集了当时关于石油的化学组成、石油的转化及石油化学合成等方面的主要研究成果,是一本具有重要学术价值的著作。

20 世纪中叶起,石油加工技术迅速发展,随之石油化学学科在深度和广度上均有很大进展。研究的对象从汽油、煤油、润滑油馏分,进而至原油中最重的部分——减压渣油;研究的手段从传统的常规方法,更新为以近代物理分析方法为主;研究的领域也从化学组成和转化反应扩展到石油化学品的合成。

80 年代出版的,美国 J. G. Speight 编著的《The Chemistry and Technology of Petroleum》及前苏联 B. A. 普罗斯库列雅柯夫等编著的《石油与天然气化学》两书,比较全面地反映了近年来关于石油化学组成及其分析方法、石油转化的化学原理等方面的进展,是国外最新的石油化学著作。

1955 年,前苏联 C. H. 波波夫将他在北京石油学院讲授石油化学课程讲义的中译本出版,首次在我国系统介绍了石油化学学科的基本内容。

我国关于石油化学的研究工作也于 50 年代初始于大连石油研究所。该所研究人员首次对我国原油轻馏分的单体烃组成进行了系统的、细致的分析,取得了有价值的成果。1962 年出版的,由张明南等编著的《中国石油轻馏分的组成》一书,全面总结了在我国具有开创性的此项研究工作,是我国第一本关于石油化学的重要专著。

此后 30 多年中,中国科学院化学物理研究所、石油化工科学研究院、抚顺石油化工研究院、石油大学(原北京石油学院、华东石油学院)、华东理工大学(原华东化工学院)等有关科研机构 and 高等学校,广泛地开展了有关石油化学方面的研究工作并取得了显著的进展,使我国石油化学学科的学术水平有了很大的提高,缩小了与世界先进国家之间的差距,对发展我国的石油及石油加工工业起着越来越重要的作用。

近年来,由侯祥麟主编的《中国炼油技术》、由林世雄主编的《石油炼制工程》以及由陆婉珍、汪燮卿编著的《近代物理分析方法及其在石油工业中的应用》等我国出版的图书中,都包括了国内外近期关于石油化学方面的最新进展,是具有重要学术价值的著作。

石油化学这门学科建立至今虽还不足百年,它随着石油及石油加工工业的发展已取得了长足的进步。但是,这方面迄今还有许多问题有待进一步探讨和研究,特别是对于石油中重质部分的性质、组成和转化规律的认识还很不够,这就需要有关科技工作者锲而不舍坚持不懈地努力,以推动石油化学学科的进一步发展。

## 参 考 文 献

1. 申力生主编,中国石油工业发展史,石油工业出版社,1980。



2. 杨光启主编,中国大百科全书,化工卷,中国大百科全书出版社,1987。
3. 孙晓风主编,中国炼油工业,石油工业出版社,1989。
4. 当代中国的石油化学工业,中国社会科学出版社,1987。
5. 华泽澎主编,能源经济学,石油大学出版社,1991。
6. 陈效正主编,石油工业经济学,石油大学出版社,1992。
7. 林 华主编,石油化学工业技术与经济,中国石化出版社,1990。
8. 吕 华主编,中国石油天然气的勘查与发现,地质出版社,1992。



# 上篇 石油和石油产品的化学 组成与使用性能



# 第一章 石油的化学组成

## 第一节 原油的一般性质、元素组成、馏分组成和分类

### 一、原油的一般性质

石油(或称原油, Petroleum 或 crude oil)是一种从地下深处开采出来的黄色、褐色乃至黑色的可燃性粘稠液体,它常与天然气并存。原油主要是由远古海洋或湖泊中的生物在地下经过漫长的地球化学演化而形成的烃类和非烃类的复杂混合物。其沸点范围很宽,从常温到 500°C 以上,分子量的范围为数十至数千。

表 1-1-1 为我国主要油区所产原油的一般性质,表 1-1-2 为国外若干种原油的一般性质。由表可见,我国原油的相对密度大多在 0.85~0.95 之间,属偏重的常规原油。

表 1-1-1 我国主要原油的一般性质

原油名称	大 庆	胜 利	孤 岛	辽 河	华 北	中 原	新 疆
密 度 g/cm <sup>3</sup> (20°C)	0.8554	0.9005	0.9495	0.9204	0.8837	0.8466	0.8538
运动粘度 mm <sup>2</sup> /s(50°C)	20.19	83.36	333.7	109.0	57.1	10.32	18.80
凝 点,°C	30	28	2	17(倾点)	36	33	12
蜡含量,m%	26.2	14.6	4.9	9.5	22.8	19.7	7.2
庚烷沥青质,m%	0	<1	2.9	0	<0.1	0	—
残炭,m%	2.9	6.4	7.4	6.8	6.7	3.8	2.6
硫含量,m%	0.10	0.80	2.09	0.24	0.31	0.52	0.05
氮含量,m%	0.16	0.41	0.43	0.40	0.38	0.17	0.13

近年来,由于常规原油的资源逐渐减少,国内外相继对蕴藏量很丰富的重质石油(又称粘稠原油或稠油)进行开采。表 1-1-3 所列为国内外几种重质原油的一般性质,其相对密度均在 0.93 以上。

此外,还有一类相对密度<0.8 的轻质石油,但在世界上的储量为数不多,其产量也很少。我国青海冷湖原油即属此类轻质石油。

表 1-1-2 国外若干种原油的一般性质

原油名称	伊 朗 (轻质)	伊 朗 (重质)	阿拉伯 (轻质)	阿拉伯 (重质)	伊拉克	科威特	印 尼 (米纳斯)
密度, 15.5°C, g/cm <sup>3</sup>	0.8554	0.8707	0.8575	0.8871	0.8559	0.8680	0.8456
运动粘度 37.8°C, mm <sup>2</sup> /s	6.41	9.40	6.25	19.00	6.50	9.78	13.4(50°C)
倾点, °C	-29	-15	-34	-29	-15	-15	34
炭烧沥青质, m%	0.64	1.90	—	—	1.10	1.40	0.28
残炭, m%	3.5	5.3	3.6	7.9	4.2	5.3	2.8
硫含量, m%	1.35	1.73	1.79	2.85	1.95	2.52	0.10
氮含量, m%	0.17	0.2	0.10	0.17	0.10	0.12	0.10

表 1-1-3 国内外几种重质原油的一般性质

原油名称	单家寺	欢喜岭	新疆 九区	井 楼	委内瑞拉 博斯坎	加拿大 冷湖	加拿大 阿萨巴斯卡
密度, 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0.9731	0.9434	0.9273	0.9531	0.9991	1.0013	1.030
运动粘度 50°C, mm <sup>2</sup> /s	8108	287	381	1539	1832 (60°C)	670 (100°C)	—
凝点, °C	5	-20	-18	11	—	15.6	10
蜡含量, m%	3.4	2.2	7.4	9.6	—	—	—
炭烧沥青质, m%	1.2	0	0	0	15.2	15.0	16.9
残炭, m%	9.7	4.8	5.4	9.1	15.0	13.1	18.5
硫含量, m%	0.82	0.26	0.15	0.32	5.7	4.4	4.9
氮含量, m%	0.72	0.41	0.35	0.74	0.44	0.64	0.40

## 二、原油的元素组成

世界上各油田所产原油的性质虽然千差万别,但它们的元素组成是一致的,基本是由碳、氢、硫、氮、氧 5 种元素组成,而且主要是碳和氢。它们在原油中含量的一般范围是:

碳	83.0~87.0m%
氢	10.0~14.0m%
硫	0.05~8.00m%
氮	0.02~2.00m%
氧	0.05~2.00m%

表 1-1-4 中所列为国内外一些原油的元素组成。迄今,一般是用减差法估算原油中的含氧量,而并不直接进行测定。但这样得到的含氧量数据不够准确,故表中不予列出。

### 1. 碳、氢含量和氢碳比

由上列数据可以看出,碳、氢这两种元素合计在原油中一般占 95%以上。由于各种原油中所含的硫、氮、氧等杂原子的含量相差甚大,所以单纯用它的碳含量或氢含量不易进行比较。而碳、氢这两种元素的比值则可以作为反映原油化学组成的一个重要参数。这两者的比值,可以用碳氢重量比、氢碳重量比或氢碳原子比来表示,其中以氢碳原子比最为直观。本书中一律以

氢碳原子比( $H/C$ )来表示两者的比例。从表 1-1-4 中可以看出,各种原油的氢碳比是有明显差别的,如大庆原油和印尼米纳斯原油的氢碳比较高,约为 1.9,而欢喜岭重质原油和加拿大阿萨巴斯卡油砂沥青的氢碳比则仅为 1.5 左右。

表 1-1-4 原油的元素组成

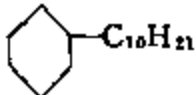
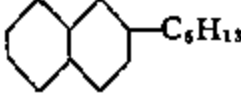
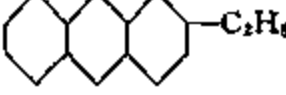
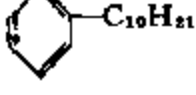
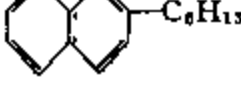
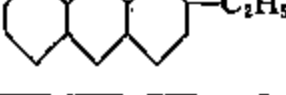
原油名称	元素组成, m%				$H/C$ (原子比)
	C	H	S	N	
大 庆	85.87	13.73	0.10	0.16	1.90
胜 利	86.26	12.20	0.80	0.44	1.68
孤 岛	85.12	11.61	2.09	0.43	1.62
辽 河	85.86	12.65	0.18	0.31	1.75
新 疆	86.13	13.30	0.05	0.13	1.84
大 港	85.67	13.40	0.12	0.23	1.86
欢喜岭	86.36	11.13	0.26	0.40	1.53
井 楼	85.06	12.10	0.32	0.74	1.69
江 汉	83.00	12.81	2.09	0.47	1.84
伊朗,轻质	85.14	13.13	1.35	0.17	1.84
印尼,米纳斯	86.24	13.61	0.10	0.10	1.88
加拿大,阿萨巴斯卡	83.44	10.45	4.19	0.48	1.49
美国,加州文图拉	84.00	12.7	0.40	1.70	1.80
美国,堪萨斯	84.20	13.00	1.90	0.45	1.84
前苏联,格罗兹尼	85.59	13.00	0.14	0.07	1.81
前苏联,杜依玛兹	83.9	12.3	2.67	0.33	1.75

对于烃类化合物,其氢碳比是一个与其化学结构和分子量大小有关的参数。表 1-1-5 说明,就烷烃而言,其氢碳比是随分子量的增大而减小的,但其变化的幅度较小。而对于结构不同的烃类,则其氢碳比的差别较大。如表 1-1-5 所示,同为含 16 个碳的烃类,正十六烷的氢碳比最大;环烷烃的次之,但与烷烃的差别较小;而芳香烃的氢碳比则要低得多。同时,对于环状烃,随着环数的增加它的氢碳比也逐步减小。这些例子说明,氢碳比参数中包含着很有价值的平均结构信息。随着石油及其产品中环结构的增加,其  $H/C$  下降,尤其是随芳香环结构的增加其  $H/C$  显著减小。

很明显,如无外加的氢存在,原油在转化过程中,其产物的总的碳含量及氢含量是和原料的碳含量及氢含量相等的。这样,当转化后有些产物的  $H/C$  高于原料的时,则另一些产物的  $H/C$  必然会低于原料的。虽然转化后氢、碳在各产物中的分配起了变化,但是总的氢碳比是守恒的。这种不外加氢而依仗产生一部分  $H/C$  低的产物来获取一部分  $H/C$  高的产物的方法,即所谓脱碳的加工方法。而用加氢方法进行加工时,显然产物的  $H/C$  就会高于原料的。总之,  $H/C$  是研究石油化学组成、结构及评价分析石油加工过程的一个重要参数。



表 1-1-5 分子量不同的烷烃及结构不同的  $C_{10}$  烃的  $H/C$  (原子比)

分子式	$H/C$ (原子比)	分子式	$H/C$ (原子比)
$C_5H_{12}$	2.40	 $C_{10}H_{20}$	2.00
$C_6H_{14}$	2.33	 $C_8H_{16}$	1.88
$C_7H_{16}$	2.28	 $C_8H_{16}$	1.75
$C_8H_{18}$	2.25	 $C_{10}H_{20}$	1.63
$C_{10}H_{22}$	2.17	 $C_8H_{16}$	1.25
$C_{12}H_{26}$	2.13	 $C_8H_{16}$	0.88
$C_{22}H_{46}$	2.06		

## 2. 硫、氮、氧的含量

硫、氮、氧为石油中的非碳氢元素,也称为杂原子。虽然这 3 种元素合计在原油中的含量只有百分之几,似乎并不很多,但是如以含有这些杂原子的非烃化合物的含量计则就相当可观,可占原油的百分之几十。例如某个平均分子量为 400 的油品,其含硫量为 1%,如假定其中每个含硫化合物分子中只含有一个硫原子,那么在这种油品中含硫化合物的含量就占到 12.5%,是硫元素含量的十余倍。因此,对于原油中的杂原子要给予充分的重视。

与世界上大多数原油相比,我国主要原油的含硫量一般都不高,除孤岛和江汉原油外,均低于 1%;而含氮量则相对较高。一般认为,含硫较少和含氮较多是我国原油元素组成的特点之一。

## 3. 微量元素的含量

除碳、氢、硫、氮、氧外,原油中还含有微量的金属和非金属元素,它们的含量一般只是百万分之几(ppm)甚至十亿分之几(ppb)。这些元素虽然含量甚微,但往往对石油加工过程中的催化剂有很大的影响,甚至会使之丧失活性,因此也必须加以重视,并设法予以脱除。原油中含量较多的微量金属元素为镍、钒、铁、铜。我国原油中的含镍量一般为几十 ppm,而钒最多也只有几个 ppm。除上述 4 种金属元素外,原油中尚含有许多其它的微量元素,这方面的情况将在本章第六节中进一步介绍。

## 三、原油的馏分组成

原油是由分子量为数十到数千的、数目众多的烃类和非烃类化合物组成的复杂混合物。其分子量范围很宽,随之其沸点范围也很宽,从常温一直到 500°C 以上。所以,无论是对原油进行研究或要进行加工利用,都必须首先用分馏的方法,将原油按其沸点的高低切割为若干部分,即所谓馏分(Fraction),每个馏分的沸点范围简称为馏程或沸程(Boiling range)。从原油直接蒸馏得到的馏分称为直馏馏分,以资与二次加工后的产物相区别。如表 1-1-6 所示,一般把原

油中从常压蒸馏开始馏出的温度(初馏点)到 200°C(或 180°C)之间的轻馏分称为汽油馏分,也称轻油或石脑油(Naphtha);常压蒸馏 200(或 180°C)~350°C 之间的中间馏分称为柴油馏分,或常压瓦斯油(Atmospheric gas oil,简称 AGO);而>350°C 的则称为常压渣油或常压重油(Atmospheric residue,简称 AR)。由于一般原油从 350°C 开始即有明显的分解现象,所以对于沸点高于 350°C 的馏分必须在减压下馏出。一般情况下,减压蒸馏只能蒸出相当于常压下<500°C 的馏分,若采用新的减压蒸馏装置,现已可蒸馏至相当于常压下 550°C 左右,本章为统一及便于对比,均以蒸馏至相当于常压 500°C 为准。所得的减压馏分,可根据其利用途径称为润滑油馏分或减压瓦斯油(Vacuum gas oil,简称 VGO),而减压蒸馏后残留的油则称为减压渣油(Vacuum residue,简称 VR)。

表 1-1-6 原油的馏分划分

沸 点 范 围, °C	名 称
初馏点~200(或 180)	汽油馏分、轻油或石脑油
200(或 180)~350	柴油馏分、常压瓦斯油(AGO)
350~500	减压馏分、润滑油馏分、减压瓦斯油(VGO)
>500	减压渣油

需要说明的是,这里所说的馏分还并不等同于石油产品。如汽油馏分、煤油馏分、柴油馏分、润滑油馏分,只是从沸程上看是有可能作为制取汽油、煤油、柴油及润滑油产品的原料,它们往往要经过适当的加工处理才能符合相应的产品规格要求。

用常减压蒸馏方法所得到的、原油中沸点范围不同的一系列馏分的百分含量,就是它的馏分组成(Fractional composition)。表 1-1-7 表明各种原油的馏分组成是不一样的,有的还差别很大,如大庆原油中含汽油馏分 11.5%,而井楼原油中却只含 0.3%。总的看来,我国原油馏分组成的特点是>500°C 的减压渣油的含量较高,有不少是占 40%以上。

表 1-1-7 原油的馏分组成

原油名称	馏 分 组 成, m%			
	初馏点~200°C	200~350°C	350~500°C	>500°C
大 庆	11.5	19.7	26.0	42.8
胜 利	7.5	17.6	27.5	47.4
孤 岛	6.1	14.9	27.2	51.8
辽 河	12.3	24.3	29.9	33.5
华 北	7.3	21.1	32.4	39.2
中 原	19.4	25.1	23.2	32.3
新 疆	15.4	26.0	28.9	29.7
单家寺	1.7	11.5	21.2	65.6
欢喜岭	3.7	20.6	35.4	40.3
新疆九区	1.7	18.3	28.7	51.3
井 楼	0.3	9.1	33.2	57.4
印尼,米纳斯	11.9	30.2	24.8	33.1
伊朗,轻质	24.9	25.7	24.6	24.8
加拿大,阿萨巴斯卡	0	16.0	28.0	56.0

#### 四、原油的分类

如前所述,世界上各种原油的性质是千差万别的,究其根本原因乃是由于其化学组成和馏

分组成的差异,也就是由于组成原油的分子的大小及类型的分布不同所致。对于性质和组成不同的原油,应该区别对待,在开采、储运和加工过程中都要针对其特点采用相宜的方法,以达到合理利用资源、提高经济效益的目的。

如何将原油进行分类是一个复杂的问题,虽然许多学者曾提出各种各样的原油分类方法,但至今还没有一种被公认为标准分类法。现将其中常见的几种分类方法介绍如下。

#### 1. 美国矿务局(U. S. Bureau of Mines)原油分类法

这是美国矿务局在 1935 年提出的一种方法,目前在上世界上用得最多。它是以原油中具有特定馏程的轻、重两个馏分的相对密度为依据进行分类的。其中的轻馏分称为轻关键馏分(或第一关键馏分),是常压下原油在 250~275°C 馏出的组分;而重馏分称为重关键馏分(或第二关键馏分),它是在 5.33kPa(40mmHg)残压下蒸馏出来的 275~300°C 馏分。因我国大部分原油偏重,为避免裂化,所以改为取在较低残压即 1.33kPa(10mmHg)下蒸馏出来的 240~265°C 馏分。这两种条件下蒸馏出的馏分沸程,换算到常压下是相同的,均为 395~425°C 馏分。尚须指出,美国矿务局法原来是以轻重两个关键馏分的 API 度作为原油分类的指标,若换算到密度或相对密度,如果方法不统一,就会有微小的差别,而且各类数据之间会出现微小的脱空。所以,如果不直接测定 API 度,而是测定密度或相对密度,则应该先将它们按照我国标准方法(GB1884~1885)换算成 API 度,再根据表 1-1-8 查得它们相应属于石蜡基、中间基还是环烷基。

表 1-1-8 美国矿务局法原油分类指标

关键馏分	指 标	石蜡基	中间基	环烷基
轻关键馏分	API 度	$\geq 40$	33.1 ~ 39.9	$\leq 33$
	$d_{4}^{15.6}$	$\leq 0.8251$	0.8256 ~ 0.8597	$\geq 0.8602$
	$d_{4}^{20}$	$\leq 0.8212$	0.8217 ~ 0.8559	$\geq 0.8564$
重关键馏分	API 度	$\geq 30$	20.1 ~ 29.9	$\leq 20$
	$d_{4}^{15.6}$	$\leq 0.8762$	0.8767 ~ 0.9334	$\geq 0.9340$
	$d_{4}^{20}$	$\leq 0.8715$	0.8730 ~ 0.9299	$\geq 0.9306$

由于轻、重关键馏分的基属不一定相同,组合起来可以得到 9 种可能的类别,但因实际上不存在石蜡-环烷基和环烷-石蜡基原油,所以只有如表 1-1-9 所示的 7 类不同基属的原油。这种分类法可大体反映原油的化学组成的类型。但是这样分类并不一定能反映减压渣油的组成特征,而我国的原油一般偏重,其中减压渣油含量往往达到 40~50%,对于这类较重的原油此法便有些缺陷。

表 1-1-9 按美国矿务局法划分的原油类别

原油类别	轻关键馏分	重关键馏分
石蜡基	石蜡基	石蜡基
石蜡-中间基	石蜡基	中间基
中间-石蜡基	中间基	石蜡基
中间基	中间基	中间基
中间-环烷基	中间基	环烷基
环烷-中间基	环烷基	中间基
环烷基	环烷基	环烷基

## 2. 按特性因数 $K$ 值分类法

特性因数 (Characterization Factor)  $K$  值又称 Watson  $K$  值或 UOP (Universal Oil Products Co., 环球油品公司)  $K$  值, 它是油品的平均沸点和相对密度的函数, 其具体关系如下式:

$$K = \frac{1.216 \sqrt[3]{T}}{d_{15.6}^{15.6}}$$

式中  $T$  为油品平均沸点, 以绝对温度 ( $K$ ) 来表示。

经研究, 发现特性因数  $K$  值与油品的化学组成有关。当沸点相近时, 烷烃的  $K$  值最大, 环烷烃的次之, 芳香烃的最小。因此, 可以大体按照其特性因数  $K$  值将原油分为石蜡基、中间基和环烷基。  $K$  值大于 12.1 的为石蜡基,  $K$  值在 11.5~12.1 之间的为中间基,  $K$  值为 10.5~11.5 的为环烷基。这种分类方法不如美国矿务局法分得细, 并且其中的平均沸点对于原油很难准确求得, 所以目前已很少用于原油的分类。

## 3. 按照原油的个别性质分类

这种按原油的某一种性质分类的方法, 只是在商业上采用, 一般作为辅助的手段, 现介绍其中的几种。

### (1) 按相对密度分类

原油的相对密度大小, 对于其开采、储运和加工成本的影响很大, 直接影响到经济效益。在国际石油市场上, 原油按质论价, 相对密度是反映其质量的一个重要指标。欧美在商业上习惯用  $API$  度来表示原油的轻重, 它与相对密度的关系是:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}} - 131.5$$

由式可见, 相对密度越小其相应的  $API$  度越大, 而越重的原油则其  $API$  度越小。

按照相对密度分类, 迄今也没有世界公认的标准。国际上常把  $^{\circ}API \geq 32$  ( $d_{15.6}^{15.6} \leq 0.8654$ ) 的原油称为轻质石油,  $^{\circ}API$  为 20~32 ( $d_{15.6}^{15.6} = 0.8654 \sim 0.9340$ ) 的原油称为中质原油,  $^{\circ}API$  为 10~20 ( $d_{15.6}^{15.6} = 0.9340 \sim 1.000$ ) 的原油称为重质原油, 而  $^{\circ}API \leq 10$  ( $d_{15.6}^{15.6} \geq 1.000$ ) 的称为特重原油。

### (2) 按硫含量分类

鉴于原油的硫含量对原油的加工及应用有不利的影晌, 所以往往需要按硫含量的高低进行分类, 一般把硫含量低于 0.5m% 的称为低硫原油, 硫含量在 0.5~2.0m% 之间的称为含硫原油, 硫含量高于 2.0m% 的则称为高硫原油。

### (3) 按蜡含量分类

原油中蜡含量的高低对于开采、储运的影响也很大, 蜡含量高的原油会在生产中带来许多问题; 同时蜡又是重要的资源, 可以制成一系列的产品。因此也有按照蜡含量进行分类的。一般把蜡含量低于 2.5m% 的原油称为低蜡原油, 蜡含量在 2.5~10.0m% 之间的称为含蜡原油, 蜡含量高于 10.0m% 的原油称为高蜡原油。

我国目前主要采用美国矿务局原油分类法, 同时附加硫含量的指标, 硫含量低于 0.5m% 的称为“低硫”, 硫含量等于或大于 0.5m% 的称为“含硫”。如表 1-1-10 所示, 按照这个方法划分, 大庆原油为低硫石蜡基的, 胜利原油为含硫中间基的, 孤岛原油为含硫环烷-中间基的, 羊三木原油为低硫环烷基的。

表 1-1-10 我国若干原油的分类

原油名称	硫含量 m%	轻关键馏分 $d_{4}^{20}$	重关键馏分 $d_{4}^{20}$	类 别
大 庆	0.10	0.814	0.850	低硫石蜡基
中 原	0.52	0.811	0.852	含硫石蜡基
长 庆	0.08	0.823	0.866	低硫中间-石蜡基
胜 利	0.80	0.832	0.881	含硫中间基
辽 河	0.18	0.837	0.875	低硫中间基
孤 岛	2.09	0.879	0.930	含硫环烷-中间基
羊三木	0.33	0.883	0.941	低硫环烷基

## 第二节 石油的烃类组成

石油是由数目众多的烃类和非烃类化合物所组成的混合物,其物理性质和化学性质都与其化学组成有密切的内在联系。因此,要充分利用石油就必须对它的化学组成有深入的认识。本世纪初以来,人们采用了各种物理的和化学的方法对石油的化学组成进行了许多研究工作,得到了大量的数据。尤其是近三、四十年来,随着诸如气相和液相色谱、质谱、核磁共振波谱、红外光谱等近代物理分析方法的日臻完善,对石油的化学组成的研究就更加深入了。但是,迄今为止,只是对石油中的轻馏分的化学组成可以说已经搞清楚,而较重的馏分还没有完全搞清楚,至于对石油中最重的部分(渣油)的认识则更是初步的,这方面还有许多问题有待进一步研究。

要了解石油的化学组成自然首先是它的元素组成。如前所述,元素组成是反映石油的化学本质的基本数据,尤其是  $H/C$  更是一个表征其平均化学结构的重要参数。但是单靠元素组成是不够的,还需要从单体化合物组成、族组成和结构族组成的角度来认识石油。现对这三种表示石油化学组成的方法分别加以说明。

### (1) 单体化合物组成

这是指要了解石油是由多少种单体化合物所组成,它们各自的含量是多少。假如能达到这样的要求当然很理想,但是石油中的化合物数目实在太多,尤其是当分子量较大时其同分异构物的数目更不可胜数,如分子式为  $C_{18}H_{38}$  的烃类异构物的数目就达 60523 个之多。所以全部搞清原油的单体化合物组成几乎是不可能的。目前,利用气相色谱技术已可分析鉴定出汽油馏分中上百种单体化合物,此外对于原油中的一些生物标志化合物(Biological marker,是指基本保存了原始生油物质的碳骨架,记载了其特殊的分子结构信息的有机化合物,诸如正构烷烃、类异戊二烯化合物(Isoprenoid)、卟啉等等)的单体组成,根据地球化学研究的需要也进行了分析。而对于煤柴油馏分以上的较重的馏分,已无法从单体化合物的层次上进行分析。

### (2) 族组成

当不需要或不可能进行单体化合物组成分析时,常用族组成来表示石油的化学组成,如仅限于烃类则称为烃族组成。所谓族就是化学结构相似的一类化合物。至于要分成哪些族则取决于分析方法及实际的需要。一般对汽油馏分的族组成分析,就以烷烃、环烷烃和芳香烃的含量来表示。迄今在天然石油中尚未发现有不饱和烃,如果样品为裂化产物,则还需增加一项不

饱和烃的含量。当要求更细致地分析汽油馏分时,则可将烷烃再分为正构烷烃和异构烷烃,将环烷烃再分为环己烷系和环戊烷系。

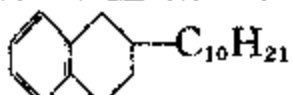
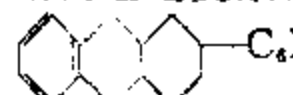
对于煤柴油和减压馏分,若采用液相色谱法,所得的族组成可包括饱和烃(烷烃和环烷烃)、轻芳香烃(单环芳烃)、中芳香烃(双环芳烃)、重芳香烃(多环芳烃)及非烃组分胶质等的含量。若用质谱法,则可进一步获取正构烷烃、异构烷烃、不同环数的环烷烃以及不同环数的芳香烃和非烃化合物的数据。

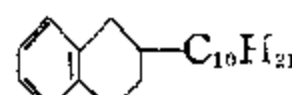

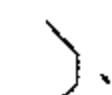
至于减压渣油目前一般还只是用溶剂处理及液相色谱法把它分成饱和份、芳香份、胶质、沥青质四个组分,如有需要还可将芳香份和胶质分别再进一步分离为轻、中、重三个亚组分,得到它的八组分组成。

尚须说明,按照族组成的分析方法,凡分子结构中有一个芳香环者即归属为单环芳烃,有两个芳香环者为双环芳烃,依此类推。实际上,这些芳香分子中除有芳香环外还会含有环烷环和烷基链。而所谓环烷烃分子中除有环烷环外往往还有烷基链。

石油各馏分的族组成是比较容易得到的。从实用的角度看,有关烃类各族含量的信息是特别重要的,因为石油产品的性质与其烃族组成是密切相关的,同时这些数据还可以作为选择其适宜加工方案的重要依据。

### (3) 结构族组成

在高沸点馏分中,所含化合物的分子量增大,分子结构也趋复杂,往往在一个分子中同时含有芳香环、环烷环及烷基链,例如   $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、  $\text{C}_6\text{H}_{13}$  这两个化合物,如按族组成分类它们都属于单环芳烃,而实际上其中所含的环烷环和烷基链结构是不同的,这对于它们的物理和化学性质都有影响。因而人们又提出用结构族组成来描述这种混合类型的结构。按照结构族组成的概念,任何烃类化合物,不论其结构如何复杂,都可以看成是由烷基、环烷基和芳香基三种结构单元所组成。结构族组成分析的数据只表示在分子中这三种结构单元的含量,而并不涉及它们在分子中的结合方式。

因而,从结构族组成的观点,可以认为   $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$  这个化合物是由 、、 $\text{—C}_{10}\text{H}_{21}$  这三个结构单元组成。这三个结构单元在分子中所占的份额,可以用芳香环上的碳数占分子总碳数的百分数( $\%C_A$ )、环烷环上的碳数占分子总碳数的百分数( $\%C_N$ )和烷基侧链上碳数占分子总碳数的百分数( $\%C_P$ )来表示。就上述化合物而言,其各种结构单元在分子中所占份额为:

$$\%C_A = 6/20 \times 100 = 30\%$$

$$\%C_N = 4/20 \times 100 = 20\%$$

$$\%C_P = 10/20 \times 100 = 50\%$$

此外,对其中的环数还可用下列三个结构参数来表示:



$$\text{芳香环数 } R_A = 1$$

$$\text{环烷环数 } R_N = 1$$

$$\text{总环数 } R_T = R_A + R_N = 2$$

借助上列六个结构参数  $\%C_A$ 、 $\%C_N$ 、 $\%C_P$  及  $R_A$ 、 $R_N$ 、 $R_T$  就可以表征一个烃分子的结构族组成,实际上其中仅有四个参数是独立的。

对于石油馏分的结构族组成也可以用这种方法表示,只是在此处要将整个馏分(各种烃分子的混合物)看成完全是由一种能代表其平均结构族组成的“平均分子”所组成。假如有一种混

合物是由 40% (摩尔) 的 , 40% (摩尔) 的  和 20% (摩尔) 的  $C_{10}H_{12}$  所组成, 那么从结构族组成的观点出发, 这个混合物可看成是由具有下列结构参数的一种“平均分子”所组成。其  $\%C_A$  为 40%,  $\%C_N$  为 40%,  $\%C_P$  为 20%,  $R_A$  为 0.8,  $R_N$  为 0.8,  $R_T$  为 1.6。

石油馏分的结构族组成通常是根据其折射率、密度、分子量 ( $n-d-M$ ) 这三个性质进行计算或查图求得的, 具体的方法见第四章第五节。

对于渣油的结构族组成则一般不用上述物理性质进行关联, 而是以其核磁共振波谱为基础进行平均结构参数的计算。主要的结构参数是平均分子中的芳香碳、环烷碳和烷基碳的分率 ( $f_A, f_N, f_T$ ) 及芳香环数、环烷环数及总环数 ( $R_A, R_N, R_T$ )。具体方法见第四章第六节。

结构族组成广泛用于石油高沸馏分的分析, 可借以比较不同原料的化学特征, 并考察润滑油馏分 (或减压瓦斯油) 及渣油在加工过程中平均化学结构的变化。

下面就国内外一些原油单体烃组成、烃族组成和结构族组成的一般情况进行阐述。

## 一、石油及天然气的单体烃组成

### 1. 天然气的组成

广义的天然气是指埋藏于地层中自然形成的气体的总称, 但通常所称的天然气只指储存于地层深部的可燃气体, 而与石油共生的天然气常称为油田伴生气。天然气又包括纯气田气和凝析气田气, 这两者在地层中均为均一的气相, 但凝析气田气由井口流出后, 经降压、降温分为气液两相, 此液相即为凝析油 (或称天然汽油)。

表 1-2-1 中所列为一些天然气组成的典型数据。但需说明, 同一气田中各口气井的组成是有所不同的, 即使同一气井其气体组成也随开采过程而变化。由表可见, 纯气田天然气的主要成分是甲烷, 一般占 90v% 以上, 而乙烷、丙烷、丁烷等含量一般只有 1~3v%, 即所谓干气。凝析气田气和油田伴生气是与凝析油或原油共存的气体, 其组成比较接近, 虽仍以甲烷为主, 但其中乙烷、丙烷、丁烷的含量显著较高, 可达 10~20v%, 甚至还含有少量戊烷和己烷, 这就是所谓湿气。国际上尚没有划分干气和湿气的标准, 美国以气体中戊烷及己烷的含量低于或高于  $13.37\text{mL/m}^3$  (0.1 加仑/千立方呎) 作为干气和湿气的界限。

尚须指出, 气态烃类在较高的压力及较低的温度下可与水形成笼形包合物, 即水合物。气态烃的水合物是类似雪或散冰的固体结晶。这是由于在有气态烃分子存在下, 水分子间以氢键相连形成结晶晶格 (其孔径为 0.5~0.7nm), 而将气态烃分子包于晶格内的空腔之中所致。在石油及天然气开采和气体的化学加工过程中, 有时会发生气态烃水合物堵塞管道的情况, 需要设法防止。现已证实, 有一部分天然气在地下矿藏中是以其水合物的形态存在的。

此外, 在有些天然气中还含有一些非烃气体, 包括二氧化碳、硫化氢、氮、氦、氩、氢等。二氧化碳和硫化氢均为酸性组分, 对管线及设备有腐蚀作用, 需要加以脱除, 在天然气中含量一般为百分之几。也有个别的天然气中二氧化碳或硫化氢含量高达 70v% 以上, 这些气可以单独加以利用。在天然气的惰性气体组分中值得注意的是氦, 当其含量达到 0.2v% 即可认为有工业开采价值。我国四川威远气田中氦的含量达 0.22v%, 正在开采利用。

天然气是很重要的化工原料, 从甲烷出发可以制取一系列有机化工产品, 这就是所谓碳一化学, 有关情况将在第十四章中介绍。

### 2. 直馏汽油馏分的单体烃组成

最早对原油中单体烃组成进行系统研究的是美国石油学会 (API, American Petroleum

表 1-2-1 天然气的组成

类 型	产 地	天 然 气 组 成、成、v%													
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	He	H <sub>2</sub>	
纯气田气	四川 自流井	97.76	0.53	0.07	—	—	—	—	0.04	0.89	0.67	0.004	0.029	0.008	
	四川 阳高寺	96.15	1.54	0.43	0.050	0.069	0.151	0	0	0.16	1.38	—	0.060	0.005	
	四川 卧龙河	94.07	0.83	0.16	0.044	0.073	0.011	0.010	3.83	0.12	0.73	0	0.022	0.004	
	四川 威 远	87.58	0.17	0.07	—	—	—	—	1.22	4.13	6.48	—	0.22	0.09	
凝析气田气	四川 遂 南	84.76	9.58	3.04	14.13			0	0.12	0.95	0.007	0.032	0		
	四川 中 坝	88.60	7.02	1.90	0.024	0.247	0.115	0.057	—	0.35	1.47	—	—	—	
	美国 宾 州	87.84	5.38	2.51	0.30	0.73	0.18	0.22	—	0.33	1.05	—	—	—	
	前苏联加涅夫	88.5	3.8	2.9	1.7	—	0.4	—	—	—	0.6				
油田伴生气	大庆油田	82.76	5.76	5.88	2.6	—	0.4	—	20ppm	0.5	1.59	—	—	—	
	胜利油田	86.6	4.2	3.5	0.7	1.9	0.6	0.5	—	0.6	1.1	—	—	—	
	辽河油田	81.5	8.5	8.5	5.0	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—	—	
	华北油田	74.31	11.90	6.75	3.56	—	1.31	—	—	1.62	0.55	—	—	—	



表 1-2-2 汽油馏分中主要单体烃含量(m%)

原油名称	大庆	胜利	任丘	新疆	大港	美国邦加	前苏联依玛兹
沸程, °C	初馏~130	初馏~130	初馏~130	初馏~150	初馏~165	40~180	初馏~150
正构烷烃							
正戊烷	7.69	2.89	5.58	8.37	3.53	—	6.32
正己烷	10.15	6.37	8.91	4.7	4.47	5.98	8.43
正庚烷	12.12	8.77	8.34	5.5	4.41	7.55	9.74
正辛烷	11.07	5.40	5.66	5.2	4.63	6.27	7.12
正壬烷	—	—	1.39	0.4	4.24	5.94	—
五种正构烷烃合计	41.03	23.43	29.88	24.1	21.28	25.74	31.61
异构烷烃							
2-甲基戊烷	2.46	3.67	5.08	4.9	2.32	1.24	3.06
3-甲基戊烷	1.48	2.68	3.13	0.8	1.50	1.15	2.40
2-甲基己烷	1.46	2.73	2.57	1.3	1.32	3.58	2.47
3-甲基己烷	1.91	3.06	2.69	1.8	1.53	1.09	3.43
2-甲基庚烷	2.28	3.04	3.58	6.0	1.80④	2.97	4.69
五种异构烷烃合计	9.59	15.18	17.05	14.8	8.47	10.03	16.05
环烷烃							
甲基环戊烷	3.91	6.21⑧	4.26	1.4	2.56	2.88	2.44
环己烷	5.29	4.35	2.60	3.1	3.13	2.36	1.21
甲基环己烷	9.61①	9.12①	5.72①	5.2	7.18⑤	5.39	3.74
二甲基环戊烷	3.28②	2.60	4.85②	2.5	2.90②	5.29	2.84
二甲基环己烷	0.87	1.02③	0.92③	5.7	1.36③	3.10	2.15
五种环烷烃合计	22.96	23.30	18.35	17.9	17.13	19.02	12.38
芳香烃							
苯	—	0.80	0.46	0.2	0.85	0.46	0.53
甲苯	0.78	4.98	1.65	1.3	2.67	1.51	1.85
对-二甲苯	0.49	0.96	—	0.5	—	0.29	0.42
间-二甲苯	2.27	0.31	0.21	1.8	2.10	1.53	1.26
邻-二甲苯	0.27	0.38	0.15	0.8	1.20⑥	0.80	0.59
五种芳香烃合计	3.81	7.43	2.47	4.6	6.82	4.59	4.65
上述 20 种单体烃 占汽油馏分质量, m%	77.39	69.34	67.75	61.4	53.7	59.38	64.69
已鉴定出单体烃数目	60	50	103	74	134	92	37

注: ① 含 2,2,3,3-四甲基丁烷; ② 含 3-乙基戊烷; ③ 含 1,2,3-三甲基环戊烷; ④ 含 1,2,4-三甲基环戊烷; ⑤ 含 1,2-二甲基环戊烷; ⑥ 含 1,3,4-三甲基环己烷; ⑦ 含异戊烷; ⑧ 含 2,2-二甲基戊烷。

Institute)第六号课题组(J. B. Hill, F. D. Rossini 等),他们自 1927 年起历时 25 年,用当时掌握的一切物理的和化学的方法,从奥克洛荷马州邦卡原油中分离并鉴定出 230 个单体烃化合物,这项研究工作是具有开创性的。我国大连石油研究所在五十年代曾首次对玉门原油、克拉玛依原油轻馏分的化学组成进行了研究。后来,石油化工科学研究院又对我国许多原油汽油馏分的单体烃组成加以分析鉴定。表 1-2-2 所列的是国内外若干典型原油轻馏分中部分含量较高的单体烃组成数据。

由表可见,虽然原油轻馏分中已鉴定出的单体烃数目达二百多种,但各种单体烃的相对含量是十分悬殊的,所列的其中二十种主要烃类化合物的含量合计就大体占轻馏分的三分之二。轻馏分中相当大的部分是由为数不多的烃类化合物所组成的这个事实,具有重要实际意义。

数据表明,正构及支链较少(具有一个甲基)的烷烃是直馏汽油馏分的主要成分。研究还表明,仅带一个甲基支链的异构烷烃要占整个异构烷烃的一半以上(见表 1-2-3),同时甲基大多在主链的一端(2-或 3-位)。带有二个或三个甲基链的异构烷烃在所有的直馏汽油中的含量都很少。对于同碳数的烷烃,其含量随异构程度的增加而减少,以八碳烷烃为例,其含量多少的顺序一般为:正辛烷>甲基庚烷>二甲基己烷>三甲基戊烷。在含有同样数量侧链的异构烷烃中,季碳结构的常较叔碳结构的为少。例如,在所有的原油中都有正戊烷和 2-甲基丁烷,而新戊烷从未在任何一种原油中检出过。此外,2,3-二甲基丁烷的含量常比 2,2-二甲基丁烷多一倍以上。

表 1-2-3 汽油馏分中环烷烃及异构烷烃的分布

原油名称	大 庆	胜 利	华 北	新 疆	大 港
沸 程, °C	60~145	60~145	初馏~130	60~130	60~153
环己烷类/环戊烷类	2.3	1.9	1.3	1.9	3.1
仅有一个甲基支链的异构烷烃占总异构烷烃的分率	0.56	0.50	0.53	0.60	0.49

就环烷烃而言,在直馏汽油中一般只有环戊烷系和环己烷系两类化合物,只有在个别原油中发现过极少量的环庚烷。在环戊烷系中,环戊烷的含量极少,而甲基环戊烷和二甲基环戊烷的各种异构体的含量一般较高。在环己烷系中,环己烷和甲基环己烷的含量都较高,而以甲基环己烷的含量为最高。在二甲基环烷烃中,二个甲基在同一碳上的较其它异构物为少。表 1-2-3 说明我国直馏汽油馏分中环己烷系烃类的含量一般都高于环戊烷系的。

至于芳香烃,苯在直馏汽油中含量是很低的,甲苯和二甲苯的含量相对较高。在二甲苯中,含量最高的是间-二甲苯,对-二甲苯和邻-二甲苯则显著较少。

汽油馏分的单体烃组成与其使用和加工的性能都有直接的联系,所以它是重要的基础数据。

### 3. 原油中正构烷烃及类异戊二烯烷烃的含量和分布

在原油中正构烷烃的含量是较高的,对于石蜡基原油(如大庆原油等)则含量更高。从应用的角度看,无论是碳数小于 16 在常温下是液态的正构烷烃(又称液体石蜡)或碳数大于 16 在常温下是固态的正构烷烃(是石蜡的主要成分),都是重要的有机化工原料。从地球化学研究的角度看,正构烷烃是属于一类与石油的成因有关的生物标志化合物。正构烷烃的碳数分布范围、主峰碳数及奇偶优势(奇碳数的正构烷烃比偶碳数的正构烷烃占优势的程度)是标志生成石油的有机质类型和成熟程度的重要参数(详见第二章)。

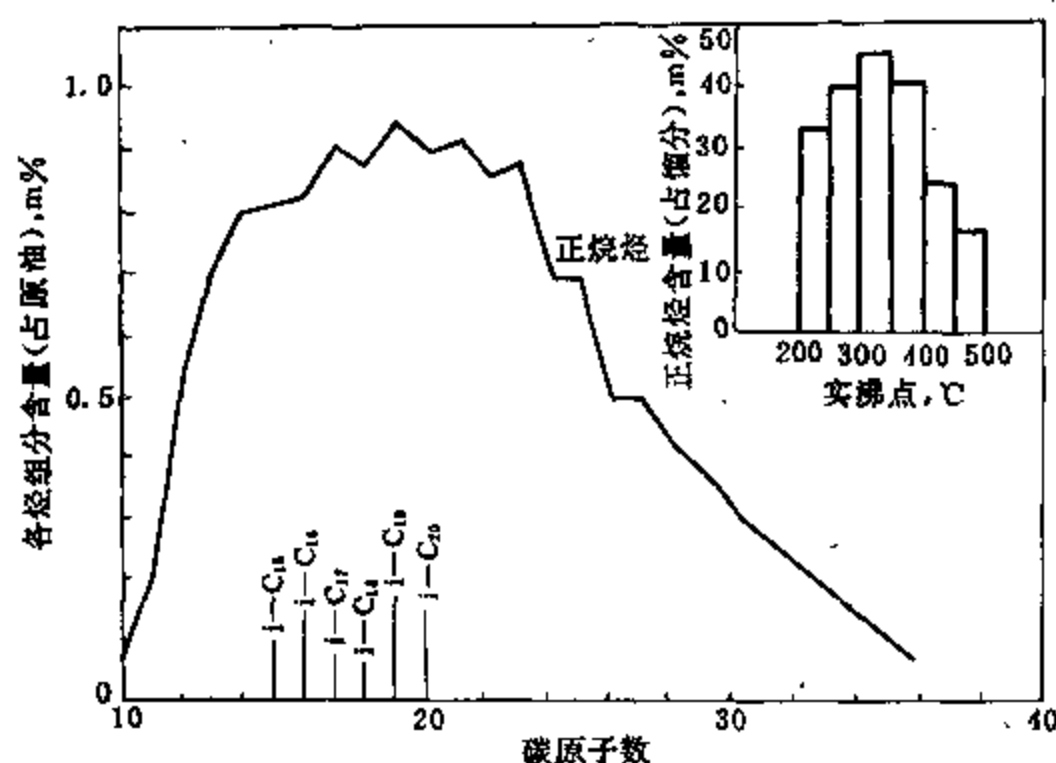
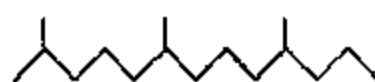
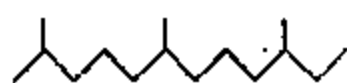


图 1-2-1 大庆原油 200~500°C 馏分中单体正构烷烃  
及  $i\text{-C}_{15} \sim i\text{-C}_{20}$  类异戊二烯烷烃含量

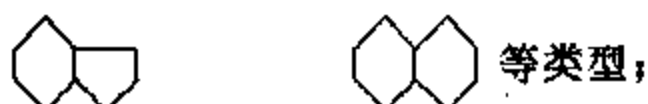
这两类烷烃在大庆、胜利及华北原油 200~500°C 馏分中的分布见图 1-2-1、1-2-2 及 1-2-3。由图可见,在大庆原油中以  $C_{10}$  正构烷烃含量最高,占原油 0.94%,华北原油以  $C_{12}$  正构烷烃含量最高,占原油 1.05%。胜利原油的正构烷烃分布呈双峰形。各图右上角的小图为各原油 200~500°C 馏分中每 50°C 馏分的正构烷烃含量(占馏分的%)。大庆原油 300~350°C 馏分中正构烷烃最多,占 45%,而华北原油以 350~400°C 馏分中正构烷烃最多,占 46.8%。从图 1-2-1 及 1-2-3 的比较可以明显看出,大庆原油低碳数( $C_{20}$ 以下)的正构烷烃比华北原油

的多,而高碳数的正构烷烃比华北原油的少。

这三张图中还同时标明了其中  $C_{15} \sim C_{20}$  的各种类异戊二烯烷烃的含量。

#### 4. 石油中间馏分及高沸馏分中的环烷烃及芳香烃化合物

和在汽油馏分中一样,石油的中间及高沸馏分中除含有烷烃外还有分子量较大的环烷烃及芳香烃。就环烷烃而言,在汽油馏分中只有单环的,而在更重的馏分中除含有带较长侧链的单环环烷烃外,还有双环以及三环到六环的多环环烷烃,它们的环烷环大多是通过两个公有的碳原子而缩合在一起的。石油中,双环环烷烃有



已鉴定出的三环环烷烃有:



等类型,并有具有特殊立体结构的金刚烷

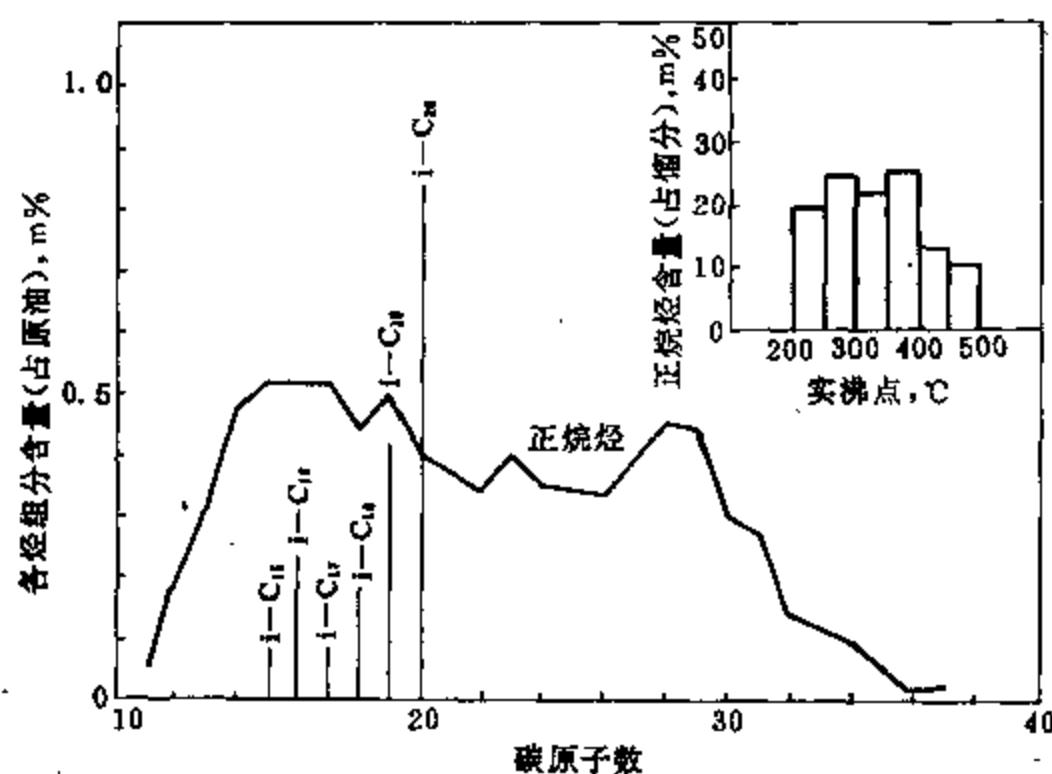
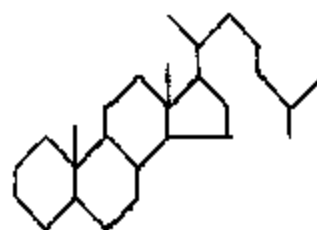


图 1-2-2 胜利原油 200~500°C 馏分中单体正构烷烃及  $i-C_{11} \sim i-C_{17}$  类异戊二烯烷烃含量

及其衍生物;四环环烷烃有具有下列结构的胆甾烷等:



至于芳香烃,在较重的馏分中除有带更多更长侧链的单环芳香烃外,还含有双环及多环芳香烃。双环芳香烃中萘类及联苯类都有,但以萘类结构的为主,而萘的含量一般要比其甲基衍生物少得多。此外,在更重的馏分

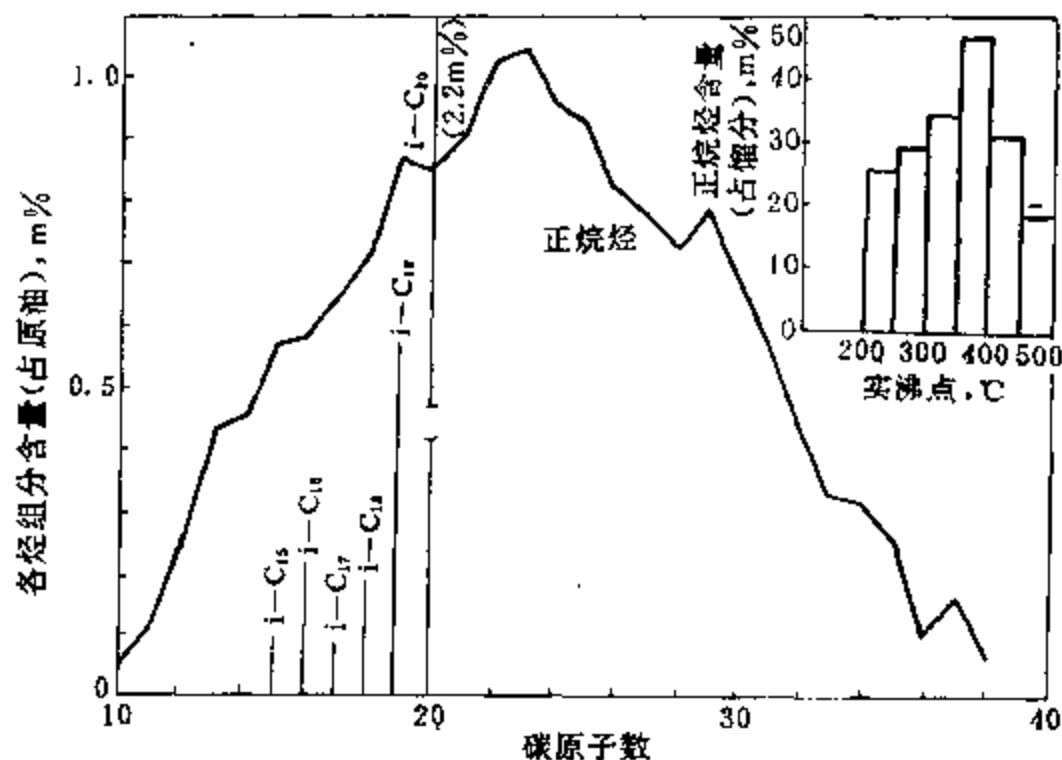
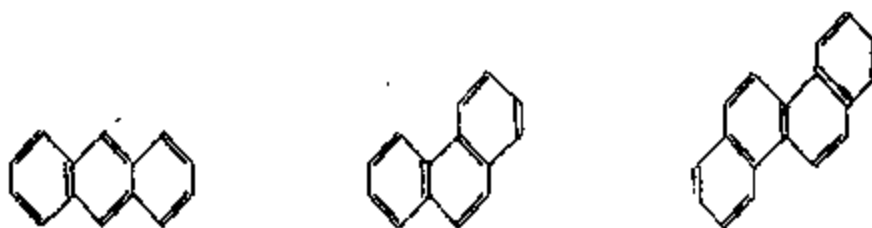


图 1-2-3 华北原油 200~500°C 馏分中单体正构烷烃及  $i-C_{15} \sim i-C_{19}$  类异戊二烯烷烃含量

中还发现有三环、四环直到八环的稠环芳烃。这些芳香烃的稠合方式可以是蒾位缩合(cata-condensed)的,如



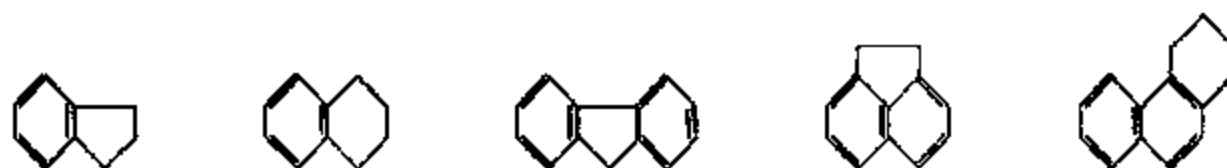
也有结构更为紧凑的迫位缩合(peri-condensed)的多环芳烃,如



石油中所含的芳烃以单环、双环、三环的较多。据研究,前苏联不同类型的石油中,各种类型芳香烃占总芳香烃的平均含量(m%)为:苯类 67,萘类 18,蒽及菲类 9,蒾及芘类 5,其他芳

烃 1。

此外,在石油中尚有大量兼有环烷环及芳香环的环烷-芳香烃类化合物。在柴油馏分中它们的结构如:



在高沸馏分中则还有分子中含环数更多的环烷-芳香烃。

## 二、石油的烃族组成

石油各馏分的烃族组成的测定方法及烃族的划分是各异的,下面按馏分的轻重分别说明。

### 1. 汽油馏分的烃族组成

汽油馏分的烃族组成可以用气相色谱法、苯胺点法、液相色谱法等方法测定,其典型数据见表 1-2-4。

由表可见,汽油中烷烃含量的范围大约为 30~70%,环烷烃含量的范围大约为 20~60%。石蜡基原油直馏汽油馏分中烷烃含量较多,环烷基原油的直馏汽油馏分中的环烷烃含量较多,而中间基原油则两者的含量相差不多。直馏汽油馏分中芳烃的含量较其他两族为少,一般在 20% 以下。如将汽油馏分饱和烃中的烷烃分为正构烷烃和异构烷烃,环烷烃分为环戊烷系及环己烷系,那么可以从表 1-2-5 看出它们的分布情况。

表 1-2-4 汽油馏分的烃族组成

原油名称	沸 程, °C	烃族组成, m%		
		烷 烃	环烷烃	芳香烃
大 庆	初馏~180	57.0	40.0	3.0
胜 利	60~180	48.4	42.1	9.5
孤 岛	初馏~180	29.4	63.0	7.6
中 原	初馏~180	57.2	27.3	15.5
辽 河	初馏~180	44.0	42.4	13.6
伊朗, 轻质	40~200	57.9	25.8	16.3
美, 宾夕法尼亚	60~180	70	22	8
美, 德克萨斯	80~180	47	33	20

表 1-2-5 汽油馏分中饱和烃的组成

原油名称(美国)	40~200°C 汽油馏分中饱和烃的组成, v%			
	正构烷烃	异构烷烃	环戊烷系	环己烷系
奥克拉荷马, 邦卡	35.7	20.5	23.4	20.4
宾夕法尼亚, 布拉特福特	34.4	32.2	13.4	20.0
德克萨斯, 库罗	18.2	20.3	17.3	44.2
加里福尼亚, 米特维	10.0	21.5	41.0	27.5
德克萨斯, 温克勒	9.5	61.6	8.4	20.5
密西根, 格林第尔卡卡林	63.1	13.2	8.0	15.7

### 2. 煤柴油馏分及减压馏分的烃族组成

石油中煤柴油馏分及减压馏分的烃族组成可用质谱法或液相色谱法取得。表 1-2-6 为用液相色谱法得到的大庆、欢喜岭及羊三木三种原油的三个减压馏分的族组成。数据表明, 其中饱和烃(包括烷烃和环烷烃)都占一半以上, 尤以大庆原油减压馏分中的饱和烃含量显著较高,

而欢喜岭和羊三木原油减压馏分中的芳香烃含量则都显著高于大庆的。至于在芳烃中，一般以轻芳烃的含量最高。

表 1-2-6 减压馏分的族组成(液相色谱法)

原油名称	馏分 (沸程, °C)	族 组 成, m%				
		饱和烃	轻芳烃	中芳烃	重芳烃	胶质
大 庆	350~400	86.5	7.5	2.1	2.4	0.7
	400~450	84.0	8.6	2.1	2.7	1.6
	450~500	76.2	9.9	3.8	3.2	3.7
羊三木	350~400	56.0	24.4	8.9	3.2	4.0
	400~450	57.8	19.4	8.9	5.4	4.9
	450~500	61.4	8.6	8.6	6.6	7.2
欢喜岭	350~400	54.2	22.7	10.5	4.9	3.0
	400~450	57.3	17.3	9.4	7.4	5.0
	450~500	59.0	12.4	9.1	8.8	9.0

但用液相色谱法得到的族组成数据还不够细致,它把烷烃和环烷烃一起归入饱和烃,而轻、中、重芳烃也并不能完全对应于单、双和多环芳烃。如用质谱法则可得到关于烃族组成的更细致的信息。表 1-2-7 为用质谱法测得的大庆原油 200~500°C 馏分的烃族组成。由表可见,随着馏分沸点范围的升高,其中烷烃尤其是正构烷烃的含量趋于减少,芳烃含量则趋于增加。在环烷烃及芳香烃中,多环的都趋于增多。从表 1-2-8 中五种原油 400~450°C 馏分的烃族组成(质谱法)可以看出,各种原油中的烷烃和芳香烃的含量差别很大,如大庆原油 400~450°C 馏分中,烷烃占一半,芳烃占 13.8%,而羊三木原油的该馏分中只含 0.8%的烷烃,芳烃含量则高达 42.2%。其它如胜利原油等的该馏分的组成则介于前两者之间。

表 1-2-7 大庆 200~500°C 馏分的烃族组成(m%)

实沸点范围, °C	200~250	250~300	300~350	350~400	400~450	450~500
烷 烃	55.7	62.0	64.5	63.1	52.8	44.7
正烷烃	32.6	40.2	45.1	41.1	23.7	15.7
异烷烃	23.1	21.8	19.4	22.0	29.1	29.0
环烷烃	36.6	27.6	25.6	24.8	33.2	39.0
一环环烷	25.6	18.2	17.1	11.8	13.6	17.4
二环环烷	9.7	6.9	5.7	6.8	8.4	10.6
三环环烷	1.3	2.5	2.8	2.6	5.3	7.3
四环环烷	0	0	—	2.9	3.3	3.1
五环环烷	0	0	0	0.7	1.8	0.6
六环环烷	0	0	0	0	0.8	—
芳香烃	7.7	10.4	9.9	11.8	13.8	15.9
单环芳烃	5.2	6.6	6.8	6.5	7.8	9.0
二环芳烃	2.5	3.6	2.5	3.2	3.3	3.8
三环芳烃	0	0.2	0.6	1.5	1.4	1.6
四环芳烃	0	0	0	0.5	0.8	0.8
五环芳烃	0	0	0	0	0.1	0.3
未鉴定芳烃	0	0	0	0.1	0.4	0.4
噻吩类	0	0	0	0.3	0.2	0.4

表 1-2-8 不同原油 400~450℃ 馏分的烃族组成(质谱法),m%

原油名称	大 庆	胜 利	华 北	中 原	羊三木
烧 烃	52.8	27.5	88.8	49.1	0.8
正构烧烃	23.7	13.9	31.4	30.2	0
异构烧烃	29.1	13.6	7.4	18.9	0.8
环烷烃	33.2	45.6	43.8	31.5	51.9
一环环烷	13.6	7.4	5.6	9.9	1.6
二环环烷	8.4	7.5	5.3	5.4	10.9
三环环烷	5.3	8.8	6.9	3.6	17.1
四环环烷	3.3	19.4	23.5	12.4	18.7
五环环烷	1.8	1.9	1.7	0.2	3.3
六环环烷	0.8	0.6	0.8	0	0.3
芳香烃	13.8	20.6	15.4	15.8	42.2
单环芳烃	7.8	9.5	6.8	8.3	14.6
二环芳烃	3.3	6.2	4.7	4.3	12.1
三环芳烃	1.4	2.8	2.2	1.8	6.5
四环芳烃	0.8	0.8	0.9	0.9	4.8
五环芳烃	0.1	0	0	0	0.7
未鉴定芳烃	0.4	1.3	0.8	0.5	3.5
非 烃	0.2	6.3	2.0	3.6	5.1
噻 吩	0.2	0.4	0.3	0.2	1.0
胶 质	—	5.9	1.7	3.4	4.1

图 1-2-4、1-2-5、1-2-6 所示为大庆、胜利、华北三种原油 200~500℃ 馏分的烃族组成分布。图中 n-P 代表正构烧烃, i-P 代表异构烧烃,  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3^+$  分别代表单环、双环、三环及三环以上的

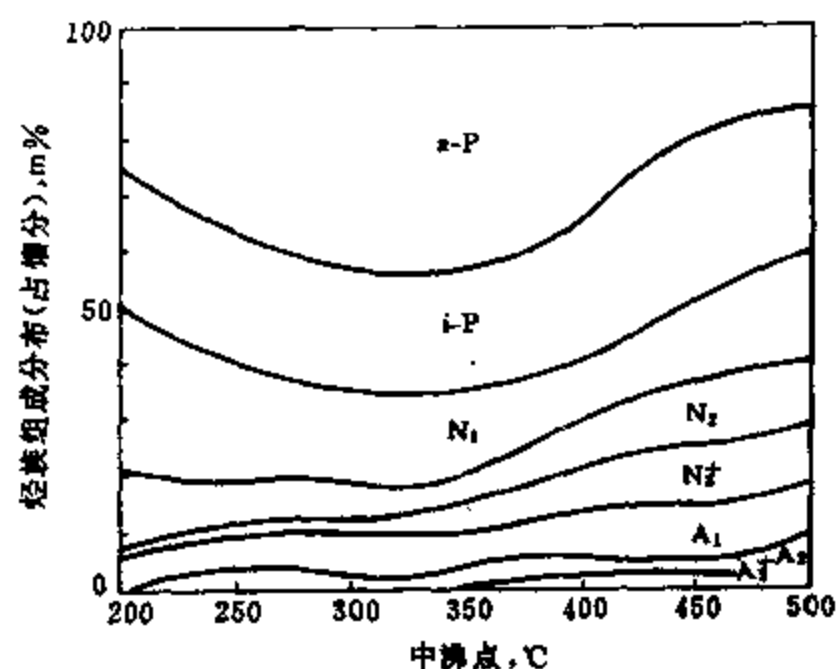


图 1-2-4 大庆原油 200~500℃ 馏分的烃族组成分布

的环烷烃;  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3^+$  分别代表单环、双环、三环及三环以上的芳香烃, 各族烃类含量均以曲线之间的面积表示。如图所示, 各原油 200~500℃ 馏分中的烧烃(n-P+i-P)含量都很高。烧烃的分布情况一般是, 在 200~350℃ 馏分范围内, 烧烃含量随馏分沸点上升而增加, 在 350~500℃ 馏分范围内, 烧烃含量随馏分沸点上升而下降。大庆原油 200~450℃ 馏分中的烧烃含量均大于 50%, 450~500℃ 馏分中下降至 45%; 环烷烃含量为 25~39%, 芳香烃含量为 8~16%, 环烷烃及芳烃中均以单环烃占优势。胜利原油各馏分中的烧烃含量比大庆原油低, 大部分馏分的烧烃含量小于 50%; 而环烷烃含量在 400~500℃ 馏分内较多, 占 46~49%, 芳烃含

量在 200~500℃ 馏分中为 20~25%, 高沸点馏分的环烷烃及芳烃中以三环及三环以上的环状烃占优势。华北原油 200~350℃ 馏分的烧烃含量很高, 为 57~73%, 350℃ 以上馏分的逐步下降; 与胜利原油相比, 华北原油高沸点(450~500℃)部分的环烷烃含量较高, 总芳烃含量为 10~20%, 也以三环及三环以上的环状烃为主。

### 3. 减压渣油的族组成

减压渣油是原油中沸点最高、分子量最大的部分, 其中非烃化合物的含量也最多。目前最

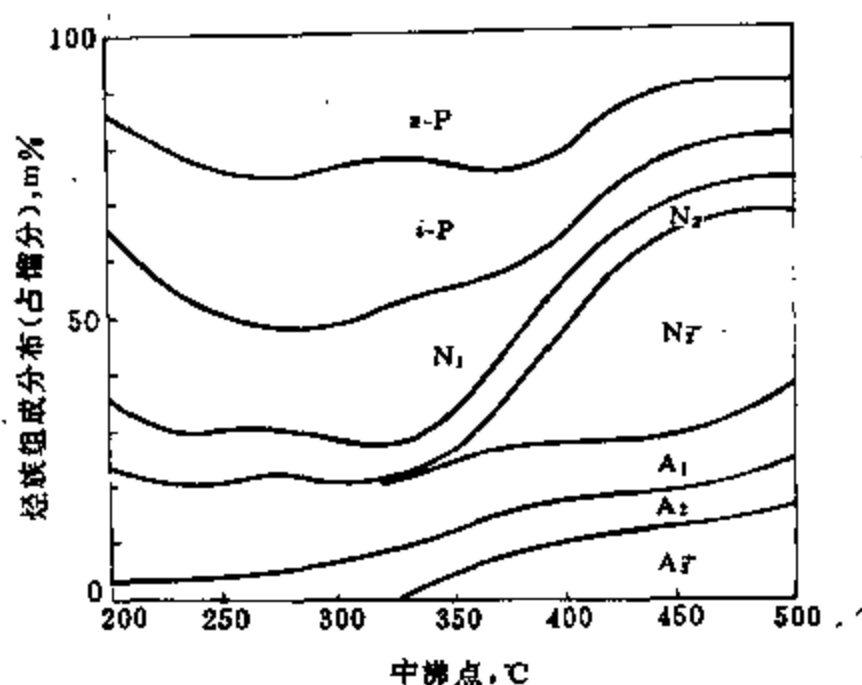


图 1-2-5 胜利原油 200~500℃馏分的烃族组成分布

常用的四组分法,就是先用正庚烷从减压渣油中沉淀出沥青质,再用液相色谱法分出饱和分、芳香分和胶质(具体方法见第四章第三节)。表 1-2-9 所列为国内外一些原油减压渣油的四组分组成。

数据表明,减压渣油中非烃类的含量相当多,有的甚至高达一半。各种减压渣油中饱和分的含量相距悬殊,最多的和最少的差别达三倍之多。而其中芳香分含量则差别较小,我国原油减压渣油中芳香分的含量约占三分之一。

将芳香分分为轻芳烃、中芳烃和重芳烃,并将胶质也分为轻胶质、中胶质和重胶质,则得到减压渣油的八组分组成数据。如表 1-2-10 所示,在三类芳香烃中,重芳烃的含量显著较高,其含量一般大于轻芳烃和中芳烃两者之和,而轻芳烃的含量与中芳烃的含量则差别不大。

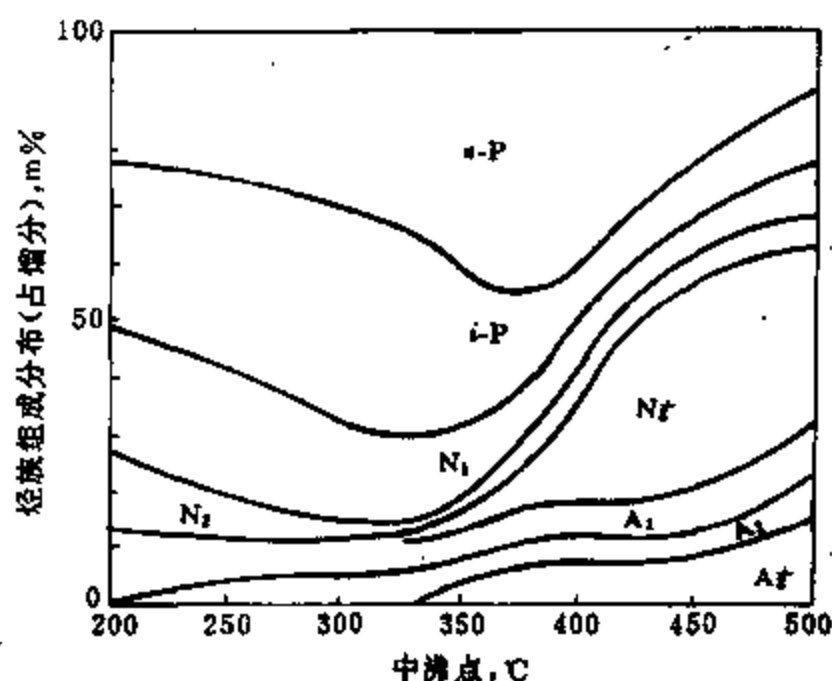


图 1-2-6 华北原油 200~500℃馏分的烃族组成分布

表 1-2-9 减压渣油的四组分组成

原油名称	减压渣油族组成, m%			
	饱和分	芳香分	胶质	庚烷沥青质
大庆	40.8	32.2	26.9	<0.1
胜利	19.5	32.4	47.9	0.2
孤岛	15.7	33.0	48.5	2.8
华北	19.5	29.2	51.1	0.2
中原	23.6	31.6	44.6	0.2
印尼,米纳斯	46.8	28.8	22.6	1.8
伊朗,阿加贾里	23.3	51.2	21.1	4.4
科威特	15.7	55.6	22.6	6.1
沙特,哈夫奇	13.3	50.8	22.3	13.6



表 1-2-10 减压渣油的八组分组成

原油名称	减压渣油族组成, m%							
	饱和份	轻芳烃	中芳烃	重芳烃	轻胶质	中胶质	重胶质	戊烷沥青质
大庆	40.8	8.9	6.5	17.4	11.1	6.1	8.8	0.4
胜利	19.5	7.8	6.9	18.3	14.2	7.7	11.9	13.7
孤岛	15.7	6.2	6.1	22.8	16.0	8.2	13.7	11.3
华北	19.5	5.4	5.3	18.9	14.1	8.9	17.7	10.1
中原	23.6	6.1	6.0	14.3	12.1	7.4	15.0	15.5

### 三、石油的结构族组成

如前所述,对于石油中较重的馏分及渣油,由于其分子量大、分子结构复杂、所含的单体化合物的数目不可胜数,所以不仅无法测定其单体化合物组成,即使用族组成的方法也很难确切地表述其结构特征。而用结构族组成的方法则不管馏分的组成和结构如何复杂,都可对其碳氢结构部分用很少的几个平均结构参数从总体上加以定量的描述。这个方法比较简便,应用很广,可以借此比较不同原油在平均结构上的差异,也可用来考察石油在加工过程中平均结构的变化。

表 1-2-11 中列出了胜利原油中 200~500℃ 范围内 50℃ 馏分的结构族组成数据。从这里可以看出,在这个温度范围内,虽然沸点相差很多,但其平均结构中各类碳的分布情况差别不大,其  $C_P$  在 60% 左右,  $C_N$  在 25% 左右,  $C_A$  在 12% 左右,说明对于同一种原油其不同的馏分的化学属性是相似的。表中所列的 >500℃ 减压渣油数据是用核磁共振氢谱法求得的,与前面的馏分相比,渣油中的  $\%C_A$  较高,  $\%C_N$  较低,而  $\%C_P$  则接近。从平均结构中的环烷环数  $R_N$  和芳香环数  $R_A$  来看,则都是随沸点的增高而增多的。

表 1-2-11 胜利原油 200~500℃ 各馏分及减压渣油的结构族组成

馏分(沸程℃)	200~250	250~300	300~350	350~400	400~450	450~500	>500℃
$C_P\%$	55.4	62.1	64.7	62.2	59.7	58.6	61
$C_N\%$	33.6	25.4	24.6	26.4	27.1	27.8	17
$C_A\%$	11.0	12.5	10.7	11.4	13.2	13.6	22
$R_N$	0.77	0.62	0.71	0.99	1.62	1.89	3.1
$R_A$	0.24	0.31	0.31	0.38	0.58	0.68	3.2

而从表 1-2-12 中各种原油相同馏分(350~500℃)的数据则可以看出其结构族组成是有相当差别的。其中大庆和中原原油的  $\%C_P$  显著较高(约 70%),而孤岛的则显著较低(约 50%);而  $\%C_N$  则相反,大庆和中原的较低,而孤岛和新疆的较高(约 30%)。此外,各原油相应馏分的  $\%C_A$ 、 $R_N$ 、 $R_A$  也都有差异。

表 1-2-12 各种原油 350~500℃ 馏分的结构族组成

原油名称	大庆	胜利	孤岛	华北	中原	辽河	新疆
$C_P\%$	70.1	52.4	50.5	66.5	74.5	62.5	64.0
$C_N\%$	20.2	25.1	32.0	22.3	15.9	23.5	29.4
$C_A\%$	9.7	12.5	17.5	11.2	9.6	14.0	6.6
$R_N$	1.02	1.50	2.20	1.24	0.80	1.41	1.80
$R_A$	0.40	0.56	0.80	0.47	0.43	0.62	0.32

用核磁共振波谱法求得的减压渣油的平均结构参数列于表 1-2-13。对于渣油中各种类型碳的分布,习惯上用芳碳率  $f_A$ 、环烷碳率  $f_N$  和烷基碳率  $f_P$  来表示。从表中数据可以看出,所列我国的五种减压渣油中,大庆的  $f_A$ 、 $f_N$ 、 $R_A$ 、 $R_N$  最小,  $f_P$  最大;孤岛的  $f_A$ 、 $f_N$ 、 $R_A$ 、 $R_N$  最大,  $f_P$  最小;其余的三种减压渣油的结构参数介于前两者之间。表中还列有四种国外样品的结构参数,可资比较。这些结构参数能表征减压渣油的平均的化学属性,对于它们的合理加工和利用可以作为重要的依据。

表 1-2-13 减压渣油的平均结构参数

原油名称	大 庆	胜 利	孤 岛	华 北	中 原	印尼,苏门塔腊	科威特	委内瑞拉	加拿大 阿萨巴斯卡
$f_A$	0.16	0.22	0.29	0.23	0.23	0.15	0.33	0.35	0.30
$f_N$	0.11	0.17	0.23	0.18	0.16	0.27	0.15	0.14	0.24
$f_P$	0.73	0.61	0.48	0.59	0.61	0.58	0.52	0.51	0.46
$R_N$	2.3	3.1	4.3	3.6	3.1	5.0	3.0	2.5	2.5
$R_A$	3.0	3.2	4.9	4.2	4.0	2.0	5.0	5.0	2.0

### 第三节 石油中的含硫化合物

在第一节中已谈及,石油中所含杂原子的量只有百分之几,但实际上其中非烃化合物的含量相当可观。石油中非烃化合物的含量一般随其沸点的升高而增加,在减压渣油中非烃甚至可占一半以上。

#### 一、石油及其馏分中硫的分布

所有的原油都含有一定量的硫,但不同原油的含硫量相差很大,从万分之几到百分之几。由于硫会使有些催化剂中毒,部分含硫化合物(如硫醇等)本身具有腐蚀性,以及石油产品中的硫燃烧后均生成二氧化硫,从而导致腐蚀设备和污染环境,所以往往把含硫量作为衡量石油及石油产品质量的一个重要指标。由第一节表 1-1-1 中可以看出,我国的原油大多属于低硫的,主要的原油中仅胜利原油为含硫原油(含硫 0.80%),孤岛原油为高硫原油(含硫 2.09%)。据报导,迄今发现的原油以美国犹他州罗塞角原油的硫含量最高,达 14.0%,我国江汉油田王场潜一段原油中含硫也高达 11.8%,这些原油几乎全部由含硫化合物组成。据美国矿务局及法国石油研究院统计,全世界已开采的 9347 种原油的平均含硫量为 0.65%,其中大部分(约 7500 种)原油的含硫量低于 1%。但从目前世界石油产量来看,含硫和高硫原油已达 75%左右,其中半数以上来自储量极为丰富的中东地区。

石油中的硫并不是均匀分布的,从表 1-3-1 及 1-3-2 可以看出,它是随着馏分沸程的升高而呈增多的趋势。其中汽油馏分的硫含量最低,而以减压渣油中的硫含量为最高,我国原油中约有 70% 的硫集中在其减压渣油中。尚须指出,由于部分含硫化合物对热不稳定,在蒸馏过程中易于分解,因此测得的各馏分的含硫量并不能完全表示原油中硫分布的原始状况,其中间馏分的硫含量有可能偏高,而重馏分的硫含量有可能偏低。表 1-3-2 为前苏联 300 余种原油的统计结果,数据表明原油的硫含量与其生成年代及沉积条件有关。由表可见,从新生代、中生代到古生代前期,原油的硫含量呈增多的趋势,而到古生代后期硫含量则明显减少。我国的原油绝

大多数是陆源的, 所以其含硫量一般都较低。

表 1-3-1 原油各馏分中硫的分布

馏分 (沸程, °C)	硫含量, ppm							
	大庆	胜利	孤岛	辽河	中原	江汉*	伊朗轻质	阿曼*
原油	1000	8000	20900	1800	5200	18300	14800	9500
<200	108	200	1600	60	200	600	800	300
200~250	142	1900	5200	130	1300	4400	4300	1400
250~300	208	3900	8800	460	2200	5900	9300	2900
300~350	457	4600	12300	880	2800	6300	14400	6200
350~400	537	4600	14200	1190	3400	10400	17000	7400
400~450	627	6300	11020	1100	3400	15400	17000	9200
450~500	802	5700	13300	1460	4300	16000	20000	11600
>500(渣油)	1700	13500	29300	3600	9400	23500	34000	21700
渣油中硫 原油中硫, %	74.7	73.3	75.0	70.0	68.0	72.2	55.9	66.1

\* 江汉、阿曼原油的馏分切割温度稍有差异。

表 1-3-2 前苏联各类原油及其馏分的平均含硫量

沉积年代	样品数	平均含硫量, m%					
		原油	馏分(沸程, °C)				
			初馏~200	200~300	300~400	400~500	>500
新生代	53	0.30	0.020	0.072	0.27	0.45	0.78
中生代	128	0.76	0.036	0.219	0.62	0.98	1.81
古生代*(陆源的)	131	1.68	0.129	0.958	1.59	2.04	3.37
古生代*(碳酸盐的)	54	2.16	0.228	1.261	2.03	2.48	3.90
寒武纪**(陆源的)	4	0.14	0.004	0.050	0.10	0.23	0.39
寒武纪**(碳酸盐的)	2	0.46	0.375	0.437	0.67	0.80	0.06

\* 不含寒武纪;

\*\* 寒武纪是古生代中年代最久的阶段。

## 二、石油中含硫化合物的组成

原油中所含硫的存在形式有元素硫、硫化氢以及硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩等类型的有机含硫化合物, 此外尚有少量既含硫又含氧的亚砷和砷类化合物。表 1-3-3 所列为国外几种原油中含硫化合物类型的分布, 其中“残余硫”可认为主要是噻吩硫。由表可见, 原油中的含硫化合物一般以硫醚类和噻吩类为主。业已发现, 有的原油含有元素硫, 但其含量极少, 通常是在 0.001% 以下。原油中溶入的  $H_2S$  含量一般也是极少的。由于有些含硫化合物在 100°C 左右即开始分解而产生  $H_2S$ , 而  $H_2S$  又能被氧化生成元素硫, 所以原油中的元素硫和硫化氢并不一定都是原来就有的。元素硫、硫化氢以及具有弱酸性的硫醇都直接对金属有较强的腐蚀作用, 所以这些硫称为活性硫。

表 1-3-3 原油中含硫化合物类型的分布

原油产地	原油硫含量 m%	硫 类 型 分 布, m%			
		硫醇硫	硫醚硫	二硫化物硫	残余硫
美, 威逊	1.85	15.3	24.6	7.4	52.6
美, 盖杰里堡	3.75	0	19.5	0.2	80.3
美, 吉普-里维拉	0.58	45.9	3.0	22.5	28.6
前苏联, 阿尔兰	3.05	0.23	23.6	0	76.2
前苏联, 萨莫脱洛尔	1.02	0	30.0	0	70.0
前苏联, 奥伦波格	2.33	8.3	7.2	0	84.5
伊朗, 阿加贾里	1.36	8.5	22.4	3.4	65.7
伊拉克, 克利考克	1.93	7.9	45.6	5.5	41.0

表 1-3-4 为沙特阿拉伯原油轻馏分及中间馏分中各类型含硫化合物的分布。数据表明, 随着沸点的增高, 馏分中硫醇硫和二硫化物硫在整个硫含量中的份额急剧下降, 硫醚硫的份额先增后减, 而残余硫的份额则持续增加。

国外对于石油中含硫化合物的研究始于 19 世纪末期, 美国石油学会的 API48 号课题组自 1947 到 1966 年对石油中含硫化合物进行了长期系统的研究, 取得了重要进展, 从石油中分离和鉴定出 176 种含硫化合物。

表 1-3-4 沙特阿拉伯原油常压馏分中含硫化合物类型的分布

原 油	馏分 (沸程, °C)	馏分中 含硫量 m%	硫 类 型 分 布, m%(占馏分中硫)					
			S <sup>*</sup>	H <sub>2</sub> S	硫醇硫	硫醚硫	二硫化物硫	残余硫
阿拉伯, 特轻	20~100	0.09	0.00	0.56	53.56	39.64	3.29	2.95
	100~150	0.07	0.00	1.57	59.14	32.14	4.29	2.81
	150~200	0.10	0.00	0.40	33.80	57.21	2.60	6.10
	200~250	0.21	0.00	0.19	13.10	51.37	1.14	34.20
	250~300	0.62	0.00	0.00	3.63	26.89	0.25	69.20
	300~350	0.84	0.00	0.00	2.62	23.78	0.00	73.60
阿拉伯, 轻质	20~100	0.031	1.61	1.16	52.36	21.90	20.00	2.59
	100~150	0.035	5.71	3.14	29.71	30.80	16.29	14.35
	150~200	0.095	2.10	0.05	11.16	33.50	5.05	48.14
	200~250	0.250	0.00	0.00	1.91	40.80	0.69	56.75
	250~300	0.720	0.00	0.00	0.50	29.30	0.08	70.06
	300~350	0.960	0.00	0.00	0.41	24.60	0.00	74.99
阿拉伯, 中质	20~100	0.05	0.00	2.14	49.00	35.45	9.00	4.45
	100~150	0.07	0.00	1.80	43.60	33.99	4.29	16.32
	150~200	0.11	0.00	0.36	16.36	54.55	2.27	26.45
	200~250	0.41	0.00	0.00	0.73	48.25	0.12	50.90
	250~300	1.06	0.00	0.00	0.26	25.28	0.00	74.44
	300~350	1.46	0.00	0.00	0.18	21.23	0.00	78.59
阿拉伯, 重质	20~100	0.010	0.00	0.00	3.00	43.00	1.70	52.30
	100~150	0.029	0.00	0.00	0.69	41.38	0.30	57.63
	150~200	0.157	0.00	0.00	0.13	56.69	0.05	43.13
	200~250	0.680	0.00	0.00	0.06	37.06	0.01	62.87
	250~300	0.945	0.00	0.00	0.11	34.92	0.00	64.96
	300~350	1.100	0.00	0.00	0.22	35.45	0.00	64.32

## 1. 硫 醇

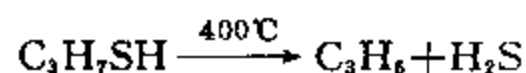
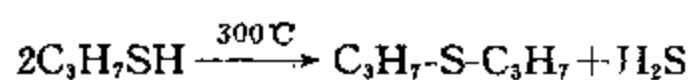
原油中的硫醇一般集中在较轻的馏分中,在轻馏分中硫醇硫占其中硫含量的 40~50%,甚至达 70~75%。随着馏分沸程的升高,硫醇的含量急剧下降,在 300℃以上的馏分中基本已不含硫醇。迄今已鉴定出的有 50 种含碳数 1~8 的单体硫醇,其中 40 余种是烷基硫醇,6 种是环烷基硫醇,此外还有硫酚。烷基硫醇中的-SH 基大多连在仲碳和叔碳上,而很少连在伯碳上。表 1-3-5 为美国威逊原油中各种硫醇的含量。

表 1-3-5 美国威逊原油中单体硫醇的含量

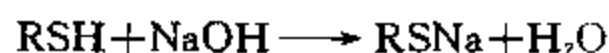
化合物名称	含量, m%	化合物名称	含量, m%
甲硫醇	0.00240	2-甲基-2-丙硫醇	0.00055
乙硫醇	0.00530	2-戊硫醇	0.00140
1-丙硫醇	0.00041	3-戊硫醇	0.00057
2-丙硫醇	0.00199	2-甲基-2-丁硫醇	0.00064
1-丁硫醇	痕量	2-己硫醇	0.0028
2-丁硫醇	0.00386	环己硫醇	0.0012
2-甲基-1-丙硫醇	0.00003		

硫醇尤其是低碳硫醇具有强烈的恶臭。当空气中含有 0.02ppb 的甲硫醇时就会使人察觉到它的存在,因此可以加入煤气中作为漏气的报警信号。由于硫醇的恶臭及腐蚀性,所以必须把它除去或转化为其它非活性的含硫化合物。硫醇可用作橡胶聚合速度调节剂及抗氧化剂的原料。

硫醇对热不稳定,分子量较大的硫醇甚至在 100℃以下即可分解,分子量较小的硫醇如丙硫醇在 300℃分解生成硫醚和硫化氢,温度再高时则生成相应的烯烃和硫化氢。



硫醇可以与氢氧化钠反应生成硫醇钠。



但随着硫醇分子量的增大其酸性减弱,这样就使其硫醇钠更容易发生水解,从而使碱洗脱除硫醇变得更加困难。

此外,硫醇在一定条件下可以氧化生成二硫化物,从而脱除臭味。这个过程将于第十三章中较详细地介绍。

## 2. 硫醚(硫化物)及二硫化物

由表 1-3-3 可见,原油中的硫大体有 20%至 30%是硫醚硫。而表 1-3-4 及 1-3-6 中的数据则说明硫醚比较集中在中间馏分中,最高处可达含硫化合物的一半左右。石油中的硫醚可分为开链的和环状的两大类,开链的硫醚包括烷基、环烷基和芳香基硫醚。

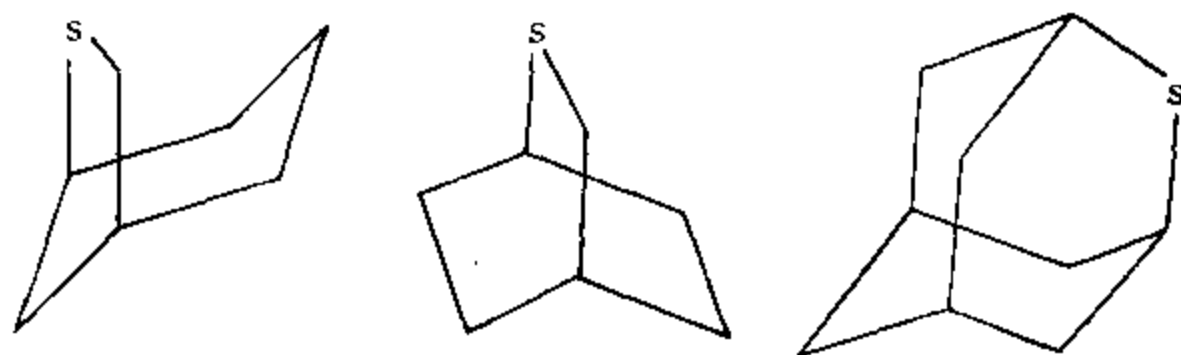
从石油中已鉴定出 50 种开链硫醚化合物。汽油馏分中的硫醚主要是二烷基硫醚,其含量随沸点的升高而降低,当超过 300℃时实际上已不存在二烷基硫醚。其中含有三个碳以上烷基的硫醚大多是异构的。在石油中也发现有烷基环烷基硫醚及烷基芳香基硫醚,但对其研究较

少。

表 1-3-6 (前苏联)萨莫脱洛尔原油各馏分中硫醚硫的分布

馏分 (沸程, °C)	收率 m%	含硫量 m%	馏分中硫 总硫, %	硫醚硫 m%	馏分中硫醚硫 总硫醚硫, %
初馏~190	17.9	0.08	1.3	0.02	0.01
190~360	38.2	0.70	25.7	0.33	38.2
360~410	9.7	1.70	15.0	0.80	23.6
410~450	9.5	2.02	17.5	0.50	14.4
>450°C 渣油	20.7	1.93	36.3	0.32	20.1
原油	100.0	1.02	100.0	0.30	100.0

表 1-3-7 及表 1-3-8 说明在许多原油的柴油和减压馏分中,所含的硫醚主要是环硫醚。环硫醚以单环和双环的为多,环数最多可达 8 个,其硫杂环中五员环占 60~70%,六员环占 30~40%。与之相连的环烷环可能是五员的也可能是六员的。表 1-3-9 所示为一种原油中硫醚结构的类型。此外在石油中还发现有桥式结构的多环环硫醚,如:



以及环状萜类硫化物,如:

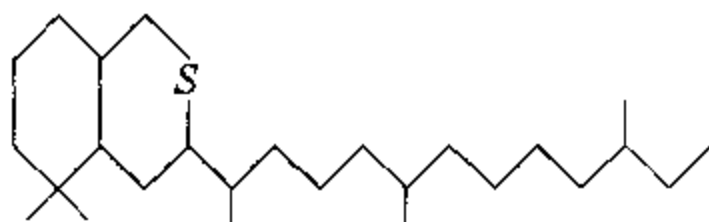


表 1-3-7 原油常压馏分中硫醚的分布

原油名称	馏分 (沸程, °C)	硫醚分布, m%			环硫醚中环数分布, %			
		二烷基硫醚	环硫醚	苯并环硫醚	单环	双环	三环	四环
阿尔兰*	190~360	14.3	77.5	8.2	63	22	11	4
西苏尔古*	190~360	11.7	82.8	5.5	72	20	6	2
萨莫脱洛尔*	190~360	7.2	88.2	4.6	63	24	10	3
哈乌达格*	190~360	0.5	95.9	3.6	61	26	11	2
克泽-土苏克*	190~360	7.2	90.0	2.8	59	27	10	4
拉尔-密卡尔*	200~400	16.8	80.5	2.7	66	22	10	2
科卡特*	200~400	8.3	90.0	1.7	77	17	4	2
威逊**	150~220	22.8	66.5	10.7	84	10	6	—
威明顿**	150~250	0.0	84.4	15.6	64	21	9	—

\* 前苏联, \*\* 美国。

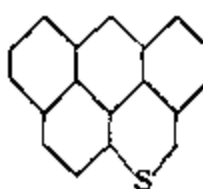

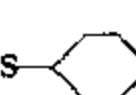
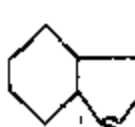
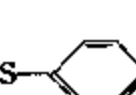

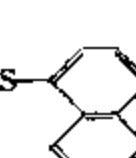
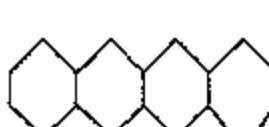
随着馏分沸程的升高,其中所含环硫醚的环数逐渐增多,而其侧链的长度变化不大。

此外,在石油中与芳基并合的环硫醚(如 、 等)的含量较少。

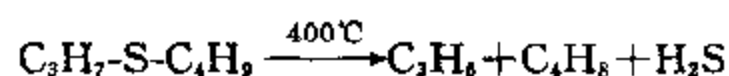
表 1-3-8 原油 370~535℃减压馏分中含硫化合物的族组成

含硫化合物类型	含量,占原油中含硫化合物的 m%				
	布拉德霍湾 (美)	加奇萨兰 (伊朗)	苏洪希尔斯 (加)	威明顿 (美)	吕克留斯 (美)
烷基芳基硫醚	0.1	—	—	—	14.4
二芳基硫醚	5.2	5.7	0.1	12.0	—
环硫醚	36.0	45.5	21.7	38.1	26.9
苯并环硫醚	6.0	3.2	4.6	4.3	10.5
二苯并环硫醚	0.3	1.3	2.9	1.4	0.5
噻吩	—	—	—	2.2	—
苯并噻吩	29.2	25.0	17.9	18.6	11.8
二苯并及萘并噻吩	14.6	15.8	11.1	11.5	19.5
其它多环芳基并噻吩	8.6	3.5	41.7	11.9	16.4
馏分中含硫化合物含量	10.09	19.29	3.08	16.61	1.48

表 1-3-9 前苏联西苏尔古原油中硫醚的结构组成  
(馏分中的含量, m%)

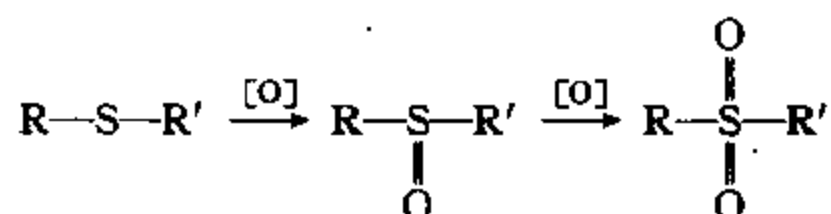
结 构	馏分(沸程,℃)		结 构	馏分(沸程,℃)	
	190~360	360~410		190~360	360~410
RSR	0.56	0.37		—	1.43
	4.11	4.26	RS- 	0.62	—
	1.63	3.28	RS- 	0.11	—
	0.46	2.88	RS- 	0.22	—
	0.11	1.97			

硫醚对热比硫醇稳定,加热到 400℃时二烷基硫醚会分解,生成硫化氢和相应的烯烃:



环硫醚及芳基硫醚对热更加稳定,要到 400~500℃才发生分解。硫醚能与银、汞、钛等金属的

盐类形成络合物,还能在一定条件下氧化为亚砷和砷,如



亚砷可用作金属萃取剂和芳烃抽提溶剂等。

石油中二硫化物的含量显著少于硫醚,一般不超过整个含硫化合物的 10%,而且主要集中在较轻的馏分中,其性质与硫醚相似。

### 3. 噻吩

原油中噻吩类化合物一般占其含硫化合物的一半以上。噻吩类化合物主要存在于中沸馏分尤其是高沸馏分中(见表 1-3-10、1-3-11)。现已鉴定出的单烷基取代噻吩有 2-或 3-甲基噻吩、2-或 3-乙基噻吩、2-正丙基和 2-异丙基噻吩;双烷基取代的有 2,3-、2,4-、2,5-及 3,4-二甲基噻吩等。此外还有甲基及乙基三取代和四取代的噻吩。与环烷基并合的噻吩含量很少,而且一般也只含有一个环烷环。但与芳香环并合的噻吩含量则很多,有苯并的、二苯并的以及少量萘并的。在重质馏分和渣油中还有四环和五环(含噻吩环)的芳香环并合噻吩。这类化合物中还可能含有环烷环和烷基侧链。

表 1-3-10 前苏联富含硫原油轻馏分中噻吩硫含量

原油名称	200~250℃馏分			250~300℃馏分		
	总硫 m%	噻吩硫 m%	$\frac{\text{噻吩硫}}{\text{总硫}}, \%$	总硫 m%	噻吩硫 m%	$\frac{\text{噻吩硫}}{\text{总硫}}, \%$
巴什基尔	1.12	0.22	19.6	2.58	1.43	55.4
鞑靼	1.98	1.00	50.5	2.94	1.87	63.6
古比雪夫	1.25	0.50	40.0	2.55	1.50	58.8
别尔明	1.56	0.60	38.5	2.59	1.19	45.9
奥伦堡	1.08	0.63	58.3	2.40	1.76	73.3

表 1-3-11 美国威逊原油馏分中噻吩类化合物的分布

馏分 (沸程,℃)	含硫量, m%	硫分布, %			噻吩类的环分布, %				
		硫醇及二硫化物	硫醚	噻吩	单环	双环	三环	四环	五环
50~119	0.11	53	46	1	1				
119~226	0.44	13	80	7	4	3			
226~263	0.90	3	54	43	3	40			
263~319	1.51	2	39	59	2	46	11		
380~436	2.15	1	35	64	2	22	27	13	
>436	3.36	—	37	63	2	13	10	7	31

噻吩类属于芳香杂环化合物,其环结构相当稳定,即使到 450℃也不会破坏,所以石油中的噻吩硫比硫醇硫和硫醚硫更难以脱除。

除上述含硫化合物外,原油中还有一部分硫存在于其胶状沥青状物质中,这方面将于第五节中述及。



## 第四节 石油中的含氮化合物

总的看来,石油中的氮含量要比硫含量低,通常在 0.05~0.5% 范围内,很少有超过 0.7% 的。据世界上 148 种原油的统计(见表 1-4-1),其中 96% 的原油样品的氮含量小于 0.5%。

表 1-4-1 原油中氮含量的统计

原油中氮含量范围, m%	<0.05	0.05~0.10	0.11~0.30	0.31~0.50	0.51~0.70	>0.70
原油的样品数	62	28	43	9	5	1
占样品总数的份额, %	41.9	18.9	29.1	6.1	3.4	0.7

迄今发现的原油中含氮量最高的达 2.17% (阿尔及利亚的西齐-白拉奇原油)。我国大多数原油的含氮量在 0.1~0.5% 之间,是属于偏高的。目前我国已发现的原油中氮含量最高的是辽河油区的高升原油,达 0.73%。

一般认为,石油中的含氮化合物是由生成石油的原始物质在地下条件下演变形成的,而不是在石油的运移和聚集过程中从外界进入石油的,其含量一般是随原油埋藏深度的增大和成熟度的增高而减少的。石油中的含氮化合物对石油的催化加工和产品的使用都有不利的影响,它能使某些催化剂中毒失活,还能导致石油产品不安定,易于生成胶状沉淀,所以必须加以脱除。迄今对石油中的含氮化合物尚不能加以利用。

### 一、石油及其馏分中氮的分布

由表 1-4-2 可见,和硫一样,石油中的氮含量也是随馏分沸程的升高而增加的,但其分布比硫更不均匀。前已述及,石油中的硫约有 70% 是集中在其减压渣油中,而石油中的氮则更加集中,约有 90% 存在于其减压渣油中。


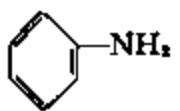
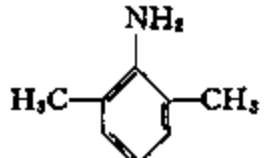

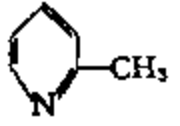
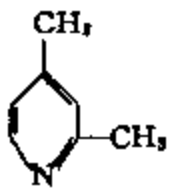
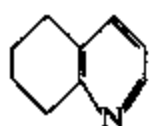

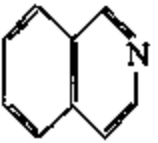
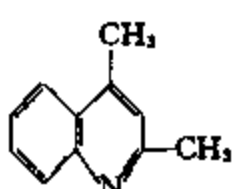
表 1-4-2 原油各馏分中氮的分布

馏 分 (沸程,℃)	氮 含 量, ppm						
	大 庆	胜 利	孤 岛	辽 河	中 原	伊朗轻质	阿 曼
原油	1600	4100	4300	3100	1700	1200	1600
<200	0.1	0.3	0.2	—	0.3	0.7	0.3
200~250	0.3	0.7	0.5	1.3	0.9	1.0	0.2
250~300	0.9	6.1	2.4	6.4	3.4	7.8	0.9
300~350	5.5	12.1	13.3	36.0	9.4	49.4	7.3
350~400	13.2	25.1	59.3	77.7	23.5	76.1	13.0
400~450	38.1	96.8	112.4	166.6	33.4	90.6	79.2
450~500	65.2	162.4	174.4	206.7	47.5	154.5	94.3
>500(渣油)	1227.3	3600.6	488.0	2722.4	1711.9	903.9	1557.9
渣油中氮 原油中氮, %	90.9	92.2	92.5	87.8	93.5	70.4	88.9

对于石油中的含氮化合物,尤其是较重馏分中的含氮化合物,由于在分离和鉴定上的困

难,迄今尚未完全弄清楚。一般只是按其酸碱性分为碱性的和非碱性的两大类。由表 1-4-3 可见,胺类和吡啶类含氮化合物的  $pK_a$  值均较大,表明其碱性相对较强,而吡咯类和酰胺类的  $pK_a$  值一般较小,表明其碱性较弱。这样便可用非水滴定法加以区别。就是以在 50/50 (v/v) 冰醋酸和苯的溶液中能被高氯酸滴定的为碱性含氮化合物,不能被滴定的是非碱性含氮化合物。在  $pK_a$  的划分上,一般以 2 为界,凡  $pK_a > 2$  的为碱性含氮化合物,  $pK_a < 2$  的为非碱性的。按此定义,胺系和吡啶系属碱性含氮化合物,酰胺系和部分吡咯系属非碱性含氮化合物。

表 1-4-3 一些典型氮化合物的  $pK_a$  值

化合物名称	结构式	$pK_a$
胺系:		
二乙胺	$(C_2H_5)_2NH$	11.0
四氢吡咯		11.3
苯胺		4.6
2,6-二甲基苯胺		3.9
吡啶系:		
吡啶		5.2
2-甲基吡啶		6.5
2,4-二甲基吡啶		7.0
四氢喹啉		5.0
喹啉		4.9
异喹啉		5.4
2,4-二甲基喹啉		5.1

续表 1-4-3


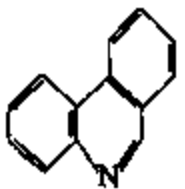

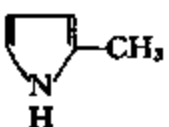
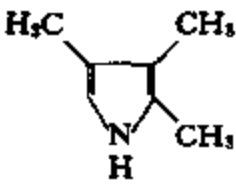
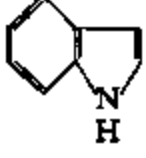
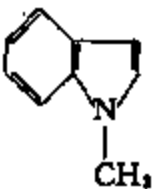
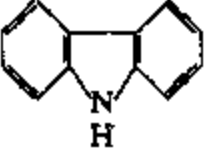
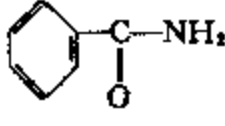
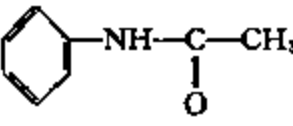
化合物名称	结构式	$pK_a$
吖 啶		5.6
菲 啶		4.5
吡咯系:		
吡 咯		-0.3
2-甲基吡咯		0.2
2,3,4-三甲基吡咯		3.9
吲 哚		-2.4
1-甲基吲哚		-1.8
咔 唑		<-2
酰胺系:		
乙酰胺	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	-0.5
苯甲酰胺		-1.8
乙酰基苯胺		-1.6

表 1-4-3 中数据表明,当氮杂环上带有烷基取代基时,对其  $pK_a$  会有较大影响。一般情况下烷基取代基的存在能增强其碱性,使它的  $pK_a$  值增大,如吡咯的  $pK_a$  值是 -0.3,2-甲基吡咯的为 0.2,而 2,3,4-三甲基吡咯的则增大至 3.9,后者显然已属于碱性含氮化合物。而当取代基的位置能产生空间位阻效应时,则会削弱该含氮化合物的碱性,如 2,6-二甲基苯胺的  $pK_a$  值比苯胺的小。所以,按酸碱性对含氮化合物进行的分类与其化合物结构类型并不能完全对

应,而往往会出现重叠的现象。

测得的原油中碱氮含量约占总氮含量的四分之一到三分之一(见表 1-4-4)。但对原油的馏分而言,并不是都一样。从表 1-4-5 中两种原油看,较轻的馏分中的氮主要是碱性氮,而在较重的馏分及渣油中氮主要是非碱性氮。

表 1-4-4 原油中碱氮与总氮含量的关系

原油名称	碱氮( $N_B$ )含量, m%	总氮( $N_T$ )含量, m%	$N_B/N_T, \%$
杰克逊	0.01	0.04	25
米兰都	0.01	0.04	25
斯库利哥提	0.02	0.06	33
东得克萨斯	0.02	0.08	25
西得克萨斯	0.03	0.11	27
堪萨斯	0.04	0.12	33
密得康蒂南	0.025	0.10	25
圣大玛利	0.19	0.66	29
文图拉	0.13	0.42	31
凯特曼	0.14	0.41	34
威明顿	0.14	0.50	28
蒂博比丘利	0.033	0.13	25
格依哥利欧	0.02	0.08	25
科威特	0.03	0.12	25

表 1-4-5 原油各馏分中碱氮占总氮的份额

原油名称	馏分 (沸程, $^{\circ}\text{C}$ )	碱氮( $N_B$ ) 含量, ppm	总氮( $N_T$ ) 含量, ppm	$N_B/N_T$ %
胜 利	204~360	91	160	57
	360~480	336	785	43
	>480	2580	9200	28
加利福尼亚	204~360	299	450	66
	360~480	1351	3700	37

在含氮化合物的研究中,也有根据高氯酸的滴定曲线把它划分为强碱性氮、弱碱性氮和非碱性氮三类的。即以  $pK_a > 2$  为强碱氮,  $-2 < pK_a < 2$  为弱碱氮,  $pK_a < -2$  为非碱氮。表 1-4-6、1-4-7 所列的是用这类方法得到的数据。一般粗略地认为吡啶类属于强碱性含氮化合物,吡咯、酰胺类属于弱碱性的,而把呋唑类归为非碱性的。但这种区分并无严格的界限,只是具有相对的意义。实际上,即使吡啶类化合物的碱性也是弱的,把它们列为强碱性的也只是相对而言,同时由于其碱性还会随取代基的存在而发生较大的变化,从而使严格的区分更加困难。

表 1-4-6 原油中的类型氮的分布

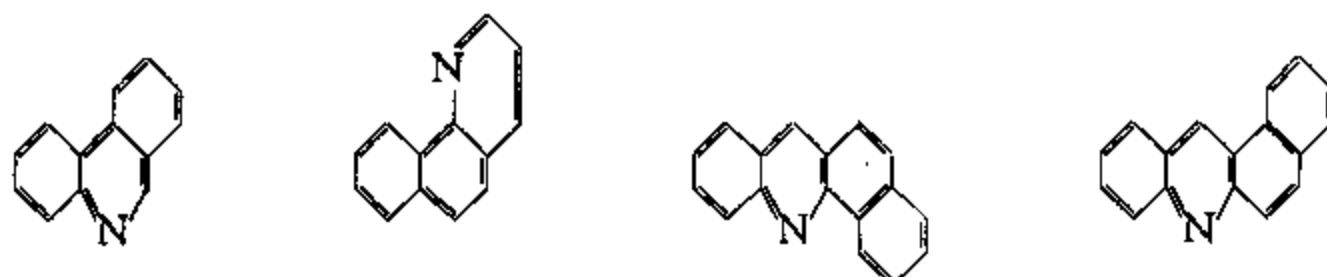
原油名称	类型氮分布, %		
	强碱氮	弱碱氮	非碱氮
威明顿	31	14	55
萨波开克	30	15	55
杜 马	29	28	43
赛米斯拉克	33	13	54
赫利百利	21	73	6
庞德拉	21	79	0
特斯莱帕	27	51	22
威 逊	30	30	40
里德沃克	43	17	40
哈恩伯利	29	28	43

表 1-4-7 威明顿原油各馏分中的类型氮分布

馏 分 (沸程, °C)	含氮量, m%	类型氮分布, %		
		强碱氮	弱碱氮	非碱氮
原 油	0.64	31	14	55
300~350	0.04	100	0	0
350~400	0.15	53	20	27
400~500	0.49	33	16	51
>500	1.03	34	10	56

## 二、石油中含氮化合物的组成

对石油中含氮化合物的系统研究始于 1926 年成立的美国石油学会 API 20 号课题组。由于碱性含氮化合物易于分离, 所以对它的研究较多, 迄今已从石油中分离出 50 多种的碱性含氮化合物, 其中大部分是吡啶和喹啉的衍生物, 所含的苯胺类衍生物极少。表 1-4-8、1-4-9 表明, 在轻馏分中的碱性含氮化合物主要是烷基吡啶、环烷基吡啶等吡啶的衍生物, 而随馏分的变重, 其中吡啶衍生物的含量下降而喹啉衍生物的含量增多。在更重的馏分中则还发现有三环、四环的碱性含氮化合物, 如:



而单纯吡啶结构的很少。

表 1-4-8 威明顿原油常压馏分中碱性含氮化合物组成

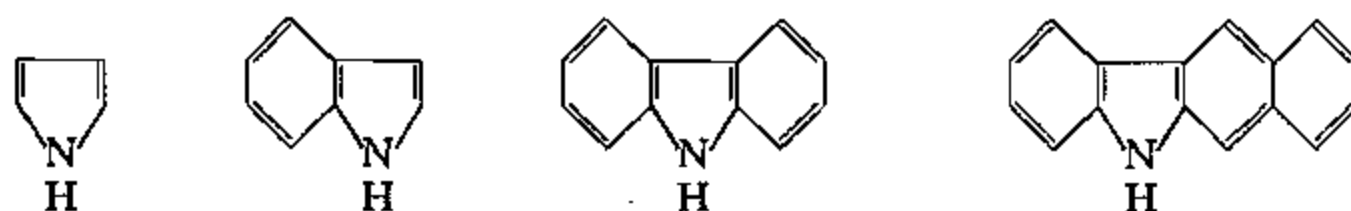
碱性含氮化合物类型	各馏分中碱性含氮化合物类型分布, %		
	130~250℃ 馏分	250~300℃ 馏分	300~350℃ 馏分
烷基吡啶	37	5	0
环己基吡啶	55	45	18
环戊基吡啶	0	19	5
烷基喹啉	8	31	60
环烷基喹啉	0	0	10
苯并喹啉	0	0	7

表 1-4-9 胜利及加州原油柴油馏分中碱性含氮化合物的组成, %

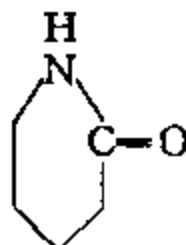
碱性含氮化合物类型	常压瓦斯油馏分(204~360℃)		减压瓦斯油馏分(360~480℃)	
	胜 利	加 州	胜 利	加 州
烷基吡啶	6.1	8.4	10.6	8.6
四氢喹啉与二氢喹诺酮	12.7	16.9	24.7	20.6
喹诺酮, 吲哚	17.9	15.2	10.0	8.9
烷基喹啉	36.4	34.5	24.4	28.8
环烷基喹啉	5.8	3.8	7.6	8.8
苯并喹啉	14.6	4.3	22.2	23.7
烷基吡啶	—	0.3	0.5	0.6
未鉴定	6.5	16.6	—	—

此类具有吡啶环的含氮化合物,  $pK_a$  值约在 5~7 之间, 它们能与无机强酸和有机强酸反应生成结晶状盐类。吡啶环和苯环一样具有芳香性, 所以它对热和氧化都比较稳定, 不易破裂。

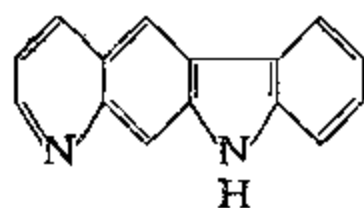
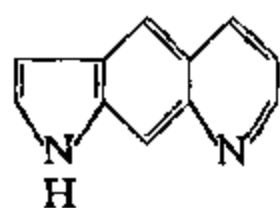
石油中的吡咯系和酰胺系含氮化合物一般归入弱碱性的或非碱性的。目前已从石油中分离和鉴定出的吡咯系化合物有下列几种类型:



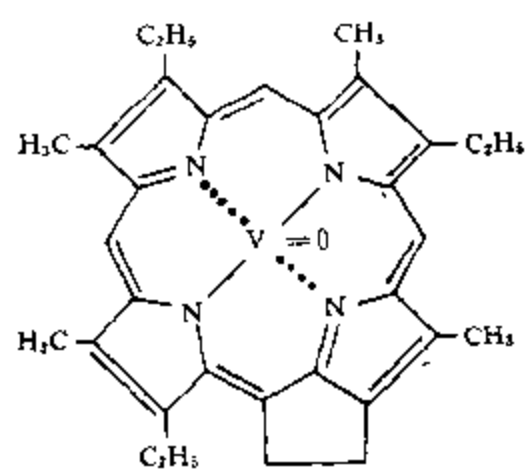
吡咯类和吲哚类化合物是不稳定的, 易于氧化和聚合而生成棕褐色的胶状物质。石油产品中如含有较多的吡咯类含氮化合物, 其颜色很容易变深和产生沉淀。石油中的酰胺系化合物主要是环状酰胺系的, 如:



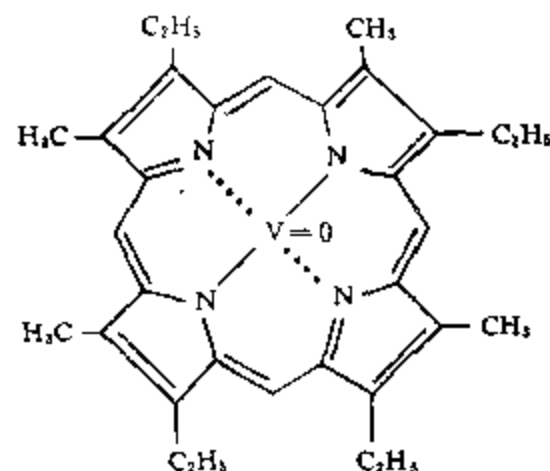
石油重馏分中还发现有在每个分子中含有两个氮原子的化合物, 如:



此外还有一类含有四个吡咯环所组成的卟吩结构的卟啉类化合物。虽然其含量甚微,一般只有百万分之几十,但人们对之具有浓厚的兴趣,这是因为它们是重要的生物标志物质,在研究石油的成因中有其重要的意义。在石油中它们是与钒( $\text{VO}^{2+}$ )或镍( $\text{Ni}^{2+}$ )以螯合物的形式存在的。石油中卟啉化合物主要有脱氧叶红初卟啉(Deoxophylloerythroetioporphyrin,简称DPEP)和初卟啉■(Etioporphyrin ■,简称ETIO)两种类型,其结构如下:



脱氧叶红初卟啉



初卟啉

它们都来自石油原生物质中的叶绿素。研究表明,金属卟啉中DPEP型随石油埋藏深度增大逐渐转化为ETIO型,所以DPEP/ETIO是表征石油成熟度的重要地球化学指标。

表1-4-10是一种典型原油减压馏分中含氮化合物类型的分布数据。氮主要存在于五员或六员的吡咯系或吡啶系氮杂环中,它们都具有芳香性,比较稳定,因此其脱氮是比较困难的。

表1-4-10 加利福尼亚原油 371~454℃馏分中含氮化合物的类型

含氮化合物类型	含量, m%	含氮化合物类型	含量, m%
吡咯类	0.59	氮杂吡咯类	0.03
吡啶类	3.62	氮杂吡啶类	0.09
苯并吡啶类	0.65	吡啶酮类	0.11
喹啉类	1.71	喹诺酮类	1.03
菲啶类	0.26		

## 第五节 石油中的含氧化合物

迄今,文献所载关于石油及其各馏分的含氧量数据绝大部分是用减差法求得的(即用100%减去碳、氢、硫、氮的百分含量),这样得到的氧含量中累积了碳、氢、硫、氮四种元素含量的测定误差,所以是不够准确的。大多数石油的氧含量在0.1~1.0%之间,个别的达3.0%。

石油中的含氧化合物可分为酸性的和中性的两大类,酸性含氧化合物包括羧酸类和酚类,而羧酸又包括环烷酸、脂肪酸和芳香酸。由此可见,把石油中的酸性化合物通称为环烷酸是不确切的,应该称为石油酸。至于石油中的中性含氧化合物则有酯类、醚类和呋喃类等。

## 一、石油中酸性含氧化合物的分布状况

石油中酸性含氧化合物的含量,一般用借助非水滴定法测得的酸度( $\text{mgKOH}/100\text{mL}$ ,适用于轻质油品)或酸值( $\text{mgKOH}/\text{g}$ ,适用于重质油品)来间接表示。表 1-5-1 中所列的是国内外一些原油的酸值,由表可见各种原油的酸值从百分之几  $\text{mgKOH}/\text{g}$  到几个  $\text{mgKOH}/\text{g}$ ,相差达两个数量级。从表 1-5-1 中还可以看出,一般来说,环烷基原油的酸值较高,而石蜡基原油的酸值较低。我国胜利、辽河和新疆三个油区中主要原油的酸值都比较高,其中以新疆九区原油的为最高,达  $4.87\text{mgKOH}/\text{g}$ 。此外,还需指出,酸值(或酸度)与酸含量并不是等同的概念。试样的酸值(或酸度)不仅取决于其中酸性化合物的含量,同时还与其平均分子量有关。当平均分子量相同时,试样的酸值(或酸度)越大表明其中酸性化合物的含量越高,两者是正比关系。而当平均分子量不同时,即使其中酸性化合物的含量相同,它们的酸值(或酸度)也是不同的,试样的平均分子量越大则其酸值(或酸度)越小,两者呈反比关系。

表 1-5-1 原油的酸值

原油产地	酸值, $\text{mgKOH}/\text{g}$	原油分类
大庆油区:混合原油	0.04	低硫石蜡基
胜利油区:混合原油	0.93	含硫中间基
孤岛原油	1.55	含硫环烷-中间基
单家寺原油	7.40	含硫环烷基
辽河油区:欢喜岭	2.52	低硫环烷基
高升	0.81	低硫环烷-中间基
曙光	1.60	低硫中间基
兴隆台	0.24	低硫中间-石蜡基
大明屯	0.03	低硫石蜡基
新疆油区:克拉玛依 0 号	0.08	低硫中间基
克拉玛依 1 号	1.02	低硫中间基
克拉玛依 2 号	0.74	低硫中间基
克拉玛依 3 号	1.3~1.8	低硫中间基
克拉玛依九区	4.87	低硫环烷-中间基
河南油区:井楼	3.28	低硫环烷-中间基
印尼,米纳斯	0.06	低硫石蜡基
阿曼	0.32	含硫石蜡基
伊朗,轻质	0.11	含硫中间基
前苏联,罗马什金	1.83	—
前苏联,布卓夫宁	1.00	—
美国,威明顿	2.16	环烷基
委内瑞拉,博斯坎	1.90	环烷基
阿联酋,穆尔班	0.15	中间基
伊拉克,巴士拉	0.39	中间基
沙特阿拉伯,中质	0.57	中间基



表 1-5-2、1-5-3 中所列的 6 种国产原油各馏分的酸值分布数据表明,原油中的酸值一般并不是随其沸点的升高而逐渐增大的。其酸值分布大致有两种类型。就大庆和江汉这两种石蜡基原油而言,其轻质馏分和重质馏分的酸值都较低,均在 300~400℃馏分左右出现一个酸值的高峰。而胜利和辽河油区的 4 种中间基及环烷基原油则不同,它们除在 300~400℃馏分处有一个酸值的高峰外,在 500℃左右的馏分处又出现另一个酸值的高峰,呈现双峰形的分布模式。

前已述及,原油中的酸性含氧化合物除羧酸类外还有酚类,但一般认为其中酚类的含量是很少的。然而从表 1-5-4 中所列的前苏联原油分析数据的平均值来看,情况并非如此。数据表明,在石油的酸性含氧化合物中含有相当量的酚类,同时其含量与原油形成的地质年代有关。对于年代较久远的石油,其酸性含氧化合物中平均含酚类 40%,在中生代石油中其相应的平均含量为 52%,而在新生代石油的酸性含氧化合物中酚类的平均含量竟高达 71%。

表 1-5-2 大庆、江汉、胜利原油各馏分的酸值分布

大 庆 原 油		江 汉 原 油		胜 利 原 油	
馏 分 (沸程,℃)	酸 值 mgKOH/g	馏 分 (沸程,℃)	酸 值 mgKOH/g	馏 分 (沸程,℃)	酸 值 mgKOH/g
初馏~112	0.01	初馏~90	0.01	初馏~114	0.03
195~225	0.04	184~214	0.13	189~222	0.06
257~289	0.05	260~289	0.22	248~278	0.17
313~335	0.09	310~320	0.16	293~306	0.17
355~374	0.08	336~357	0.43	325~342	0.36
394~415	0.22	372~386	0.32	400~417	0.21
435~456	0.06	406~458	0.11	432~446	0.28
475~500	0.03	493~507	0.11	474~496	0.39
原油分类	低硫石蜡基	原油分类	含硫石蜡基	原油分类	含硫中间基

表 1-5-3 辽河油区原油各馏分的酸值分布

馏分 (沸程,℃)	酸 值,mgKOH/g		
	欢喜岭原油	曙光原油	兴隆台原油
原油	2.01	1.95	0.18
初馏~80	0.15*	0.03	0.01
150~180	0.65**	0.07	0.01
200~230	0.14	0.09	0.28
250~280	0.65	0.52	0.14
300~330	2.21	1.65	0.25
350~400	3.95	2.89	0.30
400~450	2.66	1.27	0.17
450~500	1.14	1.67	0.20
500~565	2.74	2.24	0.32
原油分类	低硫环烷基	低硫中间基	低硫中间-石蜡基

\* 初馏~100℃;

\*\* 130~180℃。

表 1-5-4 前苏联原油中羧酸类和酚类含量与地质年代的关系

原油形成的地质年代	所分析的样品数	酸性含氧化合物平均含量, m%		酸性含氧化合物的分布, %	
		羧酸类	酚类	羧酸类	酚类
新生代	6	0.037	0.090	29	71
中生代	29	0.014	0.015	48	52
古生代	51	0.027	0.018	60	40

## 二、石油中含氧化合物的组成

### 1. 石油羧酸

研究表明,石油中含有脂肪酸、环烷酸和芳香酸等各类羧酸。由于即使是分子量最小的环烷酸和芳香酸,其沸点也高于 200℃,所以在汽油馏分中只存在脂肪酸。石油中的脂肪酸主要是正构的,现已鉴定出碳数到 34 的全部正构脂肪酸。同时,也存在轻度异构的脂肪酸,主要是带有一个甲基支链的,随馏分的变重其支链数有所增加。在异构脂肪酸中,还含有具有下列结构的类异戊二烯酸类生物标志物。

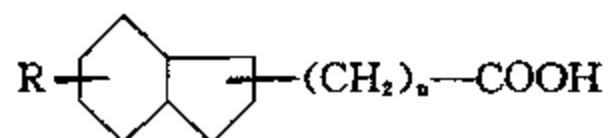


由表 1-5-5、1-5-6 中的数据可见,在孤岛和辽河原油的石油酸中,脂肪酸的含量一般不超过 10%,而在中间基原油的石油酸中脂肪酸含量有时高达 20~40%。

表 1-5-5 辽河原油常减压蒸馏各馏分中酸性物的含量

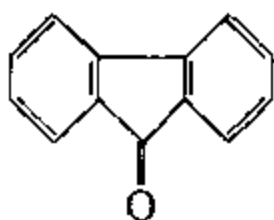
馏分	沸程,℃	酸值,mgKOH/g	馏分中羧酸含量,m%	羧酸中脂肪酸含量,m%
常压: 一线	143~242	0.046	0.02	3.73
二线	207~366	0.84	0.35	3.27
三线	221~416	2.33	1.08	4.32
四线	269~474	2.03	1.16	3.99
减压: 一线	244~422	1.63	0.77	3.58
二线	265~454	2.56	1.17	4.89
三线	287~485	2.00	1.02	4.75
四线	296~497	1.76	1.16	3.62
渣油	>500	0.96	1.00	—

表 1-5-6 表明,在环烷-中间基的孤岛原油中,环烷酸的含量较多,其结构可示意如下:

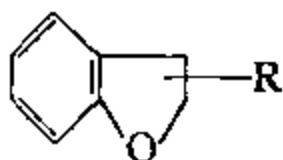




基正丙基酮、甲基异丙基酮、甲基丁基酮和乙基异丙基酮。在石油的中沸和高沸馏分中还发现有环状酮,如茚酮



石油中还含有酯类,它们主要存在于高沸馏分和渣油中,往往含有芳香结构,也有的是内酯。此外,也还有醚类,常为环状醚,如



在有的原油中还发现有苯并呋喃、二苯并呋喃及环烷并呋喃等含氧杂环化合物。

### 三、石油酸的性质及其利用

原油中的酸性含氧化合物对金属设备和管线有腐蚀作用,其中低分子的酸类因酸性较强而腐蚀得更厉害。据报导,当原油的酸值小于  $0.5\text{mgKOH/g}$  时,它不会对一般碳钢产生严重的腐蚀,而当酸值大于  $0.5\text{mgKOH/g}$  后腐蚀就渐趋严重。石油酸的腐蚀受温度的影响很大,在较低的温度下腐蚀不严重,腐蚀严重的温度范围在  $230\sim 400^\circ\text{C}$  之间。

石油馏分中的酸性含氧化合物可借助碱洗等方法加以分离,所得石油酸是重要的化工原料,它是石油中唯一得到广泛工业应用的非烃石油产品。作为产品的石油酸的质量指标见附录,其中除对酸值要求不能过低外,还规定脂肪酸的含量不能过高。因此,一般还须用尿素络合法脱除所含的正构脂肪酸,这是因为正构脂肪酸的凝点较高,并且其金属盐类的油溶性较差。目前已经在工业上应用的主要是从煤油、轻柴油馏分中脱出的石油酸。较重馏分中的石油酸在碱洗时因易于乳化而难于分离,且其酸值也较低,其用途也还有待于开发。

作为产品的石油酸实际上是环烷酸、芳香酸和酚类的混合物。从低沸馏分中分离出的石油酸为粘度不大的、有特殊气味的液体,其颜色较浅。而从高沸馏分中得到的石油酸则为粘稠的液体,有时甚至是半固态物质,颜色也深得多,一般为暗褐色。石油酸的相对密度一般在  $0.99\sim 1.02$  之间,随着分子量的增高,其粘度增大,颜色加深,酸值降低。石油酸在水中的溶解度很小,大分子的石油酸实际上不溶于水,但易溶于烃类和许多有机溶剂。

石油酸本身是一种很好的稀土金属萃取剂和喷气燃料抗磨添加剂,但用途更为广泛的是它的各种盐类。大多数石油酸盐类不形成结晶,而呈膏状。石油酸的钠盐易溶于水,是很好的水包油型表面活性剂,它可以用作乳化型润滑油及乳化沥青的乳化剂,也可作为油包水型原油乳状液的破乳脱水剂,此外它还可用作润滑脂的稠化剂和植物生长促进剂。石油酸的钙盐和镁盐除可以作润滑脂的稠化剂外,还是一种内燃机润滑油的添加剂。石油酸的铝盐不仅也是一种润滑脂稠化剂,还可用于制取凝固汽油。石油酸的铜盐和锌盐是一种木材和织物的防腐杀菌剂。而石油酸的钴、锰等重金属盐类,则是石油化学工业中广泛应用的烃类氧化催化剂,同时它还是一类常用的油漆涂料催干剂,它能促进其中的干性油氧化聚合而使之加快干结成膜。

## 第六节 石油中的微量元素

石油中除 C、H、S、N、O 五种主要元素外还含有许多其它元素,其含量一般只有百万分之

几(ppm)甚至十亿分之几(ppb)。但由于其中有些元素虽然含量极少但对石油加工过程尤其是对有些催化剂的活性影响很大,所以人们对之给予了很大的关注,进行了许多研究。自1922年最早对墨西哥原油中12种微量元素检测结果的报导以来,已从石油中检测出59种微量元素,其中金属元素为45种,大体可分为三类:

(1) 变价金属:如 V、Ni、Fe、Mo、Co、W、Cr、Cu、Mn、Pb、Ga、Hg 等;

(2) 碱金属和碱土金属:如 Na、K、Ba、Ca、Sr、Mg 等;

(3) 卤素和其它元素:如 Cl、Br、I、Si、Al、As 等。

此外,还发现有 Au、Ag 等贵金属的存在,但其含量甚微,一般只有十亿分之几。

### 一、石油中微量元素的含量及其分布

表1-6-1 所列为国外几种原油中微量元素的含量,表1-6-2 为我国五种原油的数据。从总的来看,原油中含量最高的微量金属是钒,它在委内瑞拉博斯坎原油中的含量超过1000ppm;其次是镍,由几个ppm到上百个ppm。此外,铁的含量也较高,但由于原油开采储运过程中始终与钢铁接触,容易受污染而往往导致铁含量数据偏高。因为Ni、V、Fe、Cu是催化裂化催化剂的毒物,As是催化重整催化剂的毒物,而Na和Ca也会使有些催化剂减活,同时钒还会对燃气透平的叶片产生严重的烧蚀,所以对这几种元素的含量则更加重视。

表1-6-1 国外几种原油中的微量元素含量

元 素	含 量, ppm									
	美 加 利 福 尼 亚 国	利 比 亚	委 内 瑞 拉 博 斯 坎	加 拿 大 阿 尔 伯 塔 (泥盆纪)	加 拿 大 阿 萨 巴 斯 卡 油 砂 沥 青	尼 日 利 亚	伊 朗 (轻 质)	前 苏 联 费 多 洛 夫	前 苏 联 西 苏 尔 古	
As	0.655	0.077	0.284	0.0024	0.111	1.20	0.095	2.4	0.25	
Br	0.29	1.33	—	0.072	0.491	—	0.016	0.0013	0.0022	
Cd	0.004	—	—	—	—	—	—	—	—	
Cl	1.47	1.81	—	25.5	39.3	—	2.27	32.5	818.0	
Co	13.5	0.032	0.178	0.0027	0.054	0.198	0.30	0.0029	0.024	
Cr	0.640	0.0023	0.430	—	0.093	0.38	0.017	—	0.022	
Cu	0.93	0.19	0.21	—	—	0.21	0.032	—	—	
Fe	68.9	4.94	4.77	0.696	10.8	37	1.4	—	17	
Ga	0.30	0.01	—	—	—	—	—	—	—	
Hg	23.1	—	0.027	0.084	0.051	0.139	—	—	—	
I	—	—	—	1.36	0.719	—	—	—	—	
K	—	4.93	—	—	—	—	—	0.018	0.049	
Mn	1.20	0.79	0.21	0.048	0.01	—	—	0.40	1.4	
Mo	—	—	7.85	—	—	—	—	—	—	
Na	13.2	13.0	20.3	2.92	3.62	1.1	0.6	0.45	0.10	
Ni	98.4	49.1	117	0.609	9.38	5.9	12	6	10	
Sb	0.056	0.055	0.303	—	—	0.273	—	0.001	0.0011	
Sc	0.0009	0.0003	0.004	—	0.0008	0.0044	—	—	0.0006	
Se	0.364	1.10	0.369	0.0094	0.0052	0.37	0.058	—	—	
U	—	0.015	—	—	—	—	—	—	—	
V	7.5	8.2	1110	0.682	13.6	9.5	53	21	36	
Zn	9.76	62.9	0.692	0.670	0.046	2.6	0.324	0.15	0.75	

表 1-6-2 我国几种原油中微量元素含量

元 素	在原油中含量, ppm				
	胜 利	孤 岛	高 升	羊三木	王官屯
As	—	0.250	0.208	0.140	0.090
Al	12	0.3	0.5	1.1	0.5
Ca	8.9	3.6	1.6	38	15
Co	3.1	1.4	17	3.9	13
Cu	0.1	0.1	0.4	0.17	0.1
Fe	13	4.4	22	7.0	8.2
Mg	2.6	3.6	1.2	2.5	3.0
Mn	0.1	0.1	<0.1	0.2	<0.1
Na	81	26	29	1.2	30
Ni	26	17	122.5	25	92
Pb	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
V	1.6	2.5	3.1	0.9	0.5
Zn	0.7	0.5	0.6	0.5	0.4

表 1-6-3 为国内外一些原油中 Ni、V、Fe、Cu 的含量。数据表明国外大部分原油的钒含量显著高于其镍含量,根据美国、加拿大、前苏联、委内瑞拉、中东等地 64 种原油的统计,平均含钒 63ppm、含镍 18ppm,也就是说, Ni/V 小于 1。而我国迄今为止所开采的原油除新疆塔里木原油外,其 Ni/V 都大于 1,含镍量一般为几十 ppm,最高的为辽河高升原油,其含镍已超过 100ppm,而含钒量一般只有几个 ppm,甚至不到 1ppm。可见,镍含量高、钒含量低是我国大部分原油化学组成的特点之一。有的地球化学工作者把 Ni/V 作为判断石油成因的指标之一,认为  $Ni/V > 1$  是陆相成油的特征,若  $Ni/V < 1$ ,则为海相成油。一般来说,在含硫石油中含钒较多,而镍则在低硫高氮的石油中较多。我国原油基本属于低硫陆相成油,所以其镍含量都大于钒含量。

表 1-6-3 原油中镍、钒、铁、铜的含量

原油名称	金属含量, ppm				Ni/V
	Ni	V	Fe	Cu	
大 庆	3.1	0.04	0.7	0.25	78
胜 利	26.0	1.0	3.5	0.1	26
孤 岛	21.1	2.0	12.0	<0.2	11
辽 河	32.5	0.6	9.3	0.3	54
华 北	15.0	0.7	1.8	<0.3	21
中 原	3.3	2.4	8.2	0.4	1.4
新 疆	5.6	0.07	—	0.55	80
单家寺	42.3	3.4	17.6	—	12
欢喜岭	19.0	0.22	3.6	—	86
井 楼	22.2	3.3	—	1.6	6.7

续表 1-6-3

原油名称	金属含量, ppm				Ni/V
	Ni	V	Fe	Cu	
新疆九区	15.4	0.66	28.6	—	23
新疆吐哈	0.5	0.03	6.6	0.35	16
新疆轮南	6.0	64.0	3.5	0.6	0.09
南海惠州	0.33	0.11	0.58	0	3.0
美国, 东德克萨斯	1.7	1.2	3.2	0.4	1.4
美国, 西德克萨斯	4.8	7.9	5.1	0.4	0.61
美国, 威明顿	46	4.1	28	0.6	11
美国, 堪萨斯	5.8	20.8	5.8	0.4	0.28
前苏联, 希加包夫	30	44	3	1.3	0.33
前苏联, 沙乌斯瓦谢夫	50	150	17	0.7	0.39
前苏联, 阿尔兰	70	180	13	1.7	0.27
科威特	6.0	22.5	0.7	0.1	0.27
伊朗, (轻质)	12	53	1.4	0.03	0.23
印尼, 米纳斯	8.8	0.14	5.4	0.35	63
委内瑞拉, 博斯坎	117	1110	4.8	0.2	0.11

石油中的微量元素比氮更加集中在渣油中。从表 1-6-4 可见, 各种原油的常压和减压馏分中的 Ni、V、Fe、Cu 含量都很少, 而 95% 以上的镍和钒是集中在其减压渣油中的, 所以并不需要对馏分油进行脱镍或脱钒, 而对减压渣油进行催化加工时就往往要进行脱镍和脱钒。As 则不一样, 如大庆原油的常压馏分和减压馏分中的 As 含量已相对较高, 存在于其减压渣油中的 As 约占其总量的 70%。为了防止催化剂的砷中毒, 当用大庆原油的轻油作催化重整原料时, 必须对它先进行脱砷。

表 1-6-4 我国原油各馏分中 Ni、V、Fe、Cu、As 的含量分布

原油	馏分 (沸程, °C)	含量, ppm				
		Ni	V	Fe	Cu	As
大庆	原油	3.1	0.04	0.7	<0.2	0.900
	初馏~200	<0.1	<0.01	<0.4	<0.2	0.200
	200~350	<0.1	<0.01	<0.4	<0.2	0.500
	350~500	<0.1	0.01	<0.4	<0.2	0.700
	>500	7.2	0.1	2.4	<0.2	1.700
	>500°C 中含量 占原油中含量, %	>98	—	—	—	—
胜利	原油	26	1.6	13	0.1	—
	200~350	0.05	0.03	0.5	<0.05	0.059
	350~500	0.08	0.03	2.5	0.08	0.026
	>500	75	4.1	—	0.4	0.054
	>500°C 中含量 占原油中含量, %	99.9	99.1	—	—	—

续表 1-6-4

原油	馏分 (沸程, °C)	含量, ppm				
		Ni	V	Fe	Cu	As
辽河	原油	29.2	0.7	9.3	0.3	0.045
	350~500	0.2	0.01	1.2	0.1	—
	>500	64.7	2.2	36.8	0.3	—
	>500°C 中含量 占原油中含量, %	99.7	99.6	—	—	—
华北	原油	150	0.73	1.8	<0.3	0.220
	200~350	0.05	0.04	0.4	0.08	0.033
	350~500	0.08	0.03	0.96	0.06	0.020
	>500	56.9	1.5	—	0.5	—
	>500°C 中含量 占原油中含量, %	99.8	97.0	—	—	—
中原	原油	3.0	1.8	15.2	<0.5	0.024
	350~500	0.8	0.08	3.2	0.4	0.035
	>500	12.6	5.7	45.9	0.5	0.016
	>500°C 中含量 占原油中含量, %	95.2	98.9	—	—	—

## 二、石油中微量元素存在的形态

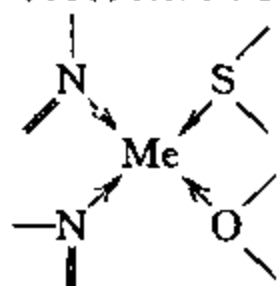
一般认为石油中微量元素的来源可能有三方面：一是以乳化状态分散于原油中的水中所含的盐类；二是悬浮于原油中的极细的矿物质微粒；三是结合于有机化合物或络合物中。在有机物中，微量元素可能以下列形态存在：

1. 在元素有机化合物中，这些元素与碳原子之间以化学键结合；
2. 有机酸官能团中的氢被金属置换，形成盐类；
3. 形成螯合物，即金属的分子内络合物；
4. 与单一的或混杂的配位体形成的络合物；
5. 与沥青质中的杂原子或稠合芳香环的  $\pi$  系形成的络合物。

石油中存在元素有机化合物这一点尚未严格地证实，但有一些关于石油中存在含铅、锡、砷、锑、汞、锆、铀以及硅、氟、硒、碲的有机化合物的间接数据。这些化合物既在馏分中也在渣油中发现。

关于金属的有机酸盐类的存在也还没有严格的佐证。一般认为很可能是由油田水中的碱金属或碱土金属与石油酸所形成的。

而对于如钒卟啉和镍卟啉这样的分子内络合物研究得最多。在石油渣油中除卟啉络合物外还可能有同时与氮、氧或硫原子配位形成的络合物，如



络合的金属除钒、镍外还发现有铁、锰、钴、铜等。

石油中的金属卟啉络合物主要是钒卟啉和镍卟啉，其中镍以  $Ni^{2+}$  离子存在，而钒则以



VO<sup>2+</sup>形式存在。石油中的金属卟啉络合物的沸点约在 565~650℃之间,分子量约为 500~800,是一种结晶状固体,极易溶于石油烃中,热安定性较高。由表 1-6-5、1-6-6 可见,原油中所含的钒和镍仅有一部分是以卟啉络合物的形态存在的,其份额为 10~50%,我国五种原油中的卟啉镍约占总镍的 30~50%。

表 1-6-5 说明,金属卟啉具有一定的挥发性,500~600℃的馏分中的钒和镍主要存在于金属卟啉络合物中,而>600℃的渣油中的钒和镍则主要以非卟啉络合物的形式存在。

表 1-6-5 国外若干原油重馏分中卟啉金属的分布

原油名称	馏分 (沸程,℃)	V+Ni ppm	卟啉钒+卟啉镍 ppm	卟啉金属/金属 %
伊朗,阿加贾里	原油	44	15	34
	540~580	35	27	77
	580~640	151	83	55
	>640	358	69	19
委内瑞拉,博斯坎	原油	1383	320	23
	530~630	842	701	83
	>630	2780	563	20
加奇萨兰	原油	140	22	16
	535~590	43	33	77
	590~635	147	145	99
	635~660	286	265	93
	>660	758	114	15
科威特	原油	39	5	13
	570~650	34	21	62
	650~690	67	41	61
	>690	211	20	9
马 拉	原油	195	23	12
	525~585	45	35	78
	585~645	104	97	93
	>645	1084	158	15

表 1-6-6 我国若干原油中卟啉镍的含量

原油名称	胜 利	孤 岛	辽 河(高升)	大港(羊三木)	大港(王官屯)
Ni, ppm	28.5	16.4	122.5	25.8	91.5
卟啉 Ni, ppm	15.8	7.4	59.2	10.1	27.6
卟啉 Ni/总 Ni, %	55.4	45.1	48.3	39.1	30.1

## 第七节 石油中的胶状沥青状物质

从前述原油中的杂原子分布来看,其中大部分硫、氮、氧集中在减压渣油中。所以在石油的重质组分中,非烃化合物的含量是相当多的。可以认为石油中最重的部分基本是由大分子非烃化合物组成。这类大分子非烃化合物根据其外观可统称为胶状沥青状物质,一般还将其分为胶质(Resin)和沥青质(Asphaltene)两部分。从第二节中减压渣油的四组分族组成数据已可看出,我国减压渣油中庚烷沥青质的含量较低,而胶质的含量高达一半左右。这说明胶状沥青状

物质对重质油的使用及加工过程有着举足轻重的影响。

至于什么叫做胶质和沥青质,迄今国际上尚没有统一的分析方法和确切的定义。目前一般把石油中不溶于非极性的小分子正构烷烃而溶于苯的物质称为沥青质,它是石油中分子量最大、极性最强的非烃组分。常用的分离沥青质的溶剂有正戊烷、正己烷、正庚烷及石油醚等,因此在列举沥青质含量的数据时,必须冠以所用溶剂的名称,如正戊烷沥青质、正庚烷沥青质等,文献中也有称之为正戊烷不溶物、正庚烷不溶物等的。按照标准的四组分分离方法,应用正庚烷来分离沥青质。在重质油化学研究中也有用正戊烷的,而在地质界则常用正己烷为溶剂。随着正构烷烃分子量的增大,其溶解能力就越强,这样沉淀出的沥青质也就越少。从表 1-7-1 可以明显地看出正戊烷沥青质和正庚烷沥青质在数量上有相当大的差别的,尚须说明,用溶剂分出沥青质的数量是与沉淀、过滤的条件有关的。对我国含蜡很多的原油或渣油,当用正戊烷做溶剂时,因正戊烷的沸点低( $36^{\circ}\text{C}$ ),其过滤的温度不能太高,所以可能会使一部分蜡与沥青质一起析出,使结果偏高。为此,在测定沥青质时一定要用索氏抽提器将沥青质中的蜡洗去。

表 1-7-1 用不同分子量正构烷烃溶剂所沉淀出的沥青质的量

溶 剂	沥青质沉淀, m%				
	西加拿大沥青	胜利减压渣油	孤岛减压渣油	华北减压渣油	单家寺减压渣油
正戊烷	16.9	13.7	11.3	10.1	17.0
正己烷	13.5	—	—	—	—
正庚烷	11.4	0.2	2.8	0.2	2.4
正辛烷	9.8	—	—	—	—
正壬烷	9.4	—	—	—	—
正癸烷	9.0	—	—	—	—

胶质是石油中分子量及极性均仅次于沥青质的大分子非烃化合物,它具有很大的多分散性,与沥青质和芳香份之间并没有截然的界限。这样,石油中胶质含量的数据会随着分析方法的不同而有很大的差异。在我国,目前是以渣油四组分分析为准,也就是用氧化铝液相色谱法从其庚烷可溶质中分掉饱和份、芳香份而得到胶质。

从外观看,胶质是深棕色至深褐色的、极为粘稠不易流动的液体或无定形固体,受热时熔融,其相对密度略小于 1.0;而庚烷沥青质则是深褐色至黑色的无定形固体,受热时不熔化,性脆易碎裂成片,其相对密度稍大于 1.0。

由于胶质、沥青质的组成和结构十分复杂,虽然进行了大量研究工作,但还没有完全搞清楚,迄今不少问题尚有争议,现介绍如下。

#### 一、胶质、沥青质的元素组成和平均分子量

从表 1-7-2 中的数据可以看出,胶质和沥青质元素组成的特点是其中杂原子的含量显著较高,而沥青质的则更高一些,如大庆胶质含硫、氮 1.3%,而在孤岛庚烷沥青质中硫、氮含量高达 8.7%。

表 1-7-2 胶质、沥青质的元素组成和平均分子量

项 目	C, m%	H, m%	S, m%	N, m%	H/C	平均分子量 (VPO 法)
胶 质						
大 庆	86.7	10.6	0.31	0.99	1.47	1780
胜 利	84.3	10.2	1.61	1.44	1.45	1730
孤 岛	85.8	10.0	3.31	1.49	1.40	1380
华 北	86.3	10.4	—	1.42	1.44	2260
中 原	85.4	10.0	—	1.07	1.39	2780
庚烷沥青质						
胜 利	84.0	9.0	2.27	1.73	1.28	3410
孤 岛	81.0	7.8	7.37	1.36	1.16	5620
单家寺	85.1	9.0	1.53	1.86	1.27	9730
欢喜岭	87.4	8.2	—	1.90	1.11	6660

如从减压渣油各组分中杂原子的分布来看(见表 1-7-3), 大约有 80% 的氮和 60% 的硫是存在于胶质和沥青质中, 而金属镍则几乎全部集中在胶质、沥青质中。

表 1-7-3 氮、硫和镍在减压渣油各组分中的分布

项 目	组分中的含量/总含量, %	
	芳香分中	胶质及沥青质中
氮的分布		
大 庆	22.6	77.4
胜 利	17.1	82.9
孤 岛	30.3	69.7
华 北	23.6	76.4
中 原	26.9	73.1
硫的分布		
大 庆	61.0	39.0
胜 利	38.0	62.0
孤 岛	34.0	66.0
华 北	40.0	60.0
镍的分布		
大 庆	3.5	96.5
胜 利	1.8	98.2
孤 岛	3.1	96.9
华 北	2.0	98.0
中 原	1.9	98.1

前已述及, 我国减压渣油的  $H/C$  原子比一般在 1.6 左右。而胶质、沥青质由于其分子中含

有较多的芳香结构,所以它们的  $H/C$  都是比较低的,其中沥青质的  $H/C$  则更是低于胶质的。由表 1-7-2 可见,尽管油源不同,但其胶质或沥青质的  $H/C$  均较接近,胶质的  $H/C$  原子比大体在 1.4~1.5 之间,庚烷沥青质的  $H/C$  原子比则大体在 1.1~1.3 之间。

胶质尤其是沥青质的平均分子量测定长期以来一直是个令人困惑的问题。由于其分子中存在着许多杂原子,因此往往由于缔合等原因形成不同层次的超分子结构。这样便导致用不同的方法得到的数据相距甚远,甚至能差几个数量级。即使是用同一种方法,假如条件不同,得到的数据也可能差几倍。所以对于胶质、沥青质的平均分子量数据必须注明所用的方法和条件,只有用同样方法在同样条件下测定的数据才能进行比较。表 1-7-2 中所列的平均分子量是用 VPO 法(Vapour Pressure Osmometry)即蒸气压渗透法、在 45℃ 下用苯为溶剂测得的,这个方法是目前最常用的,其原理及方法将于第三章第二节中介绍。表中的数据表明,胶质和沥青质的平均分子量各有其相应的范围,胶质的为 1000~3000,庚烷沥青质的为 3000~10000。

胶质、沥青质都是由分子量不同的物质组成的很复杂的多分散体系,胶质的多分散性更强。表 1-7-4 为我国四种减压渣油中胶质的分子量分布,可见它们的分子量范围都是很宽的。同时还需指出,胶质和沥青质的分子量分布之间实际上是有部分重叠的。这也说明两者在组成结构上是连续的,并没有明确的界限(如图 1-7-1 所示)。

表 1-7-4 减压渣油中胶质的分子量分布  
(凝胶色谱法)

样品	组分编号	组分的平均分子量	组分占胶质量, m%	样品	组分编号	组分的平均分子量	组分占胶质量, m%
大庆渣油胶质	1	860	12.7	孤岛渣油胶质	1	1020	21.0
	2	1100	17.4		2	1070	12.2
	3	1160	18.8		3	1290	14.4
	4	1740	17.6		4	1350	19.5
	5	2840	15.6		5	1550	13.7
	6	5180	12.5		6	2340	10.0
	7	7460	5.4		7	3310	9.2
胜利渣油胶质	1	1050	14.0	任丘渣油胶质	1	1080	6.5
	2	1120	15.0		2	1160	22.5
	3	1200	10.6		3	1200	12.0
	4	1330	17.0		4	1470	10.8
	5	1620	13.4		5	1680	10.8
	6	1940	13.0		6	2030	11.0
	7	2890	11.4		7	2770	14.1
	8	4320	5.6		8	4630	12.3

## 二、胶质、沥青质的结构特征

胶质、沥青质都是由数目众多的、结构各异的非烃化合物组成的复杂混合物,对于它们已不可能从单体化合物的角度来进行分析,只能从平均分子结构的角度来加以研究。近 30 年来,由于近代物理分析手段如核磁共振波谱、电子自旋共振波谱、红外光谱及 X 射线衍射谱在这方面的应用,人们对石油中胶质、沥青质的认识逐步深化。

目前一般认为,石油中的胶质、沥青质分子的基本结构是以多个芳香环组成的稠合的芳香环系为核心,周围连接有若干个环烷环,芳香环和环烷环上都还带有若干个长度不一的正构的或异构的烷基侧链,分子中还杂有各种含硫、氮、氧的基团,同时还会络合有镍、钒、铁等金属。图 1-7-2 是这种分子结构模式的示意图。

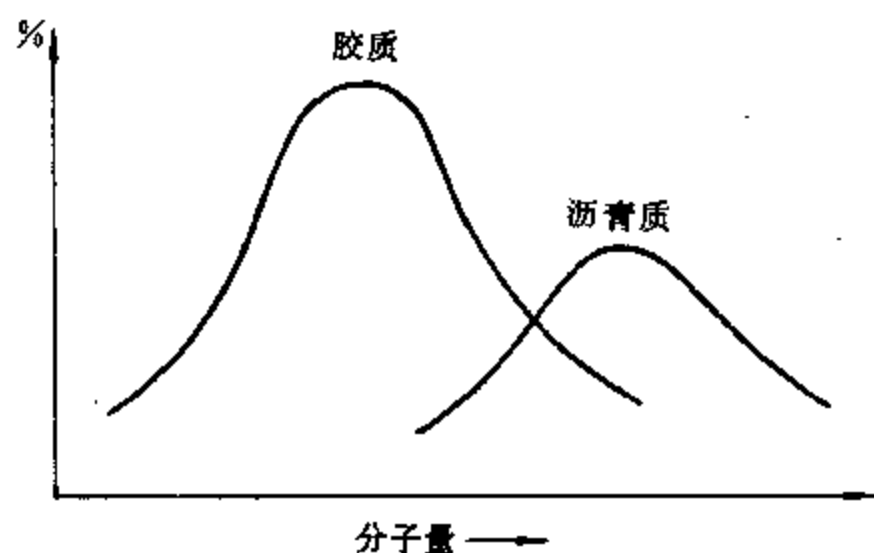


图 1-7-1 胶质和沥青质的分子量分布示意图

这种以一个稠合芳香环系为核心的结构是组成胶质或沥青质分子的基本单元,也称为单元结构。由于其稠合芳香环系部分是由芳香碳组成的平面结构,所以也称为单元薄片。一个胶质或沥青质分子由若干个这类单元结构所组成。据研究,胶质中的单元结构数( $n$ )约为 2, 庚烷沥青质中的单元结构数为 5 左右。各种原油的胶质、沥青质分子的单元结构重差别不大,大多在 1000 左右。

胶质、沥青质分子中的碳氢结构部分,可以借助核磁共振波谱得到的芳香

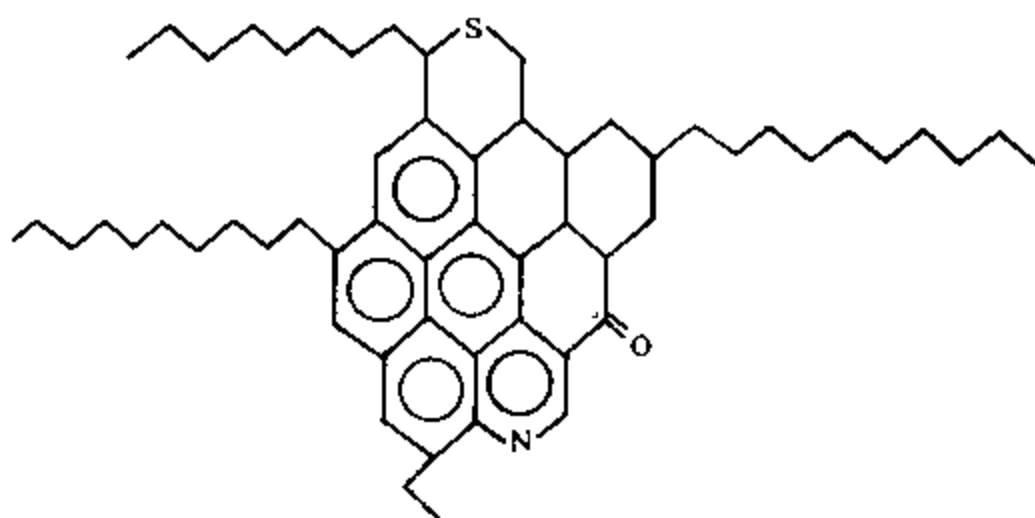


图 1-7-2 胶状沥青状物质的基本分子结构模式示意图

碳率  $f_A$ 、环烷碳率  $f_N$  及烷基碳率  $f_P$  等平均结构参数来加以表征。从表 1-7-5 中石油大学的研究结果可以看出,沥青质的  $f_A$  大于胶质的,其  $f_P$  则小于胶质的,两者各有其一定的范围。胶质的  $f_A$  在 0.3~0.4 之间, $f_P$  为 0.5 左右;沥青质的  $f_A$  一般在 0.4~0.5 之间, $f_P$  则为 0.4 左右。这说明沥青质与胶质相比,不仅其平均分子量较高,而且其芳香化程度也更高。就每个单元结构中的环数而言,沥青质的也显著大于胶质的。在胶质单元结构中的芳香环数  $R_n$  约为 5,而在沥青质单元结构中的  $R_n$  则为 7~10。这些芳香环之间有人认为主要是迫位缩合的,但对此尚有争议。

至于胶质、沥青质分子中的杂原子存在的形式,涉及含氧的结构有醚基、羰基、羧基、酚羟基等,涉及含硫的有硫醚、噻吩类结构,涉及含氮的则主要是吡啶、吡咯类杂环结构。当然,并不是每一个胶质、沥青质分子都会同时含有上述所有各类基团,但往往也不是只有一种杂原子基团,而是有若干个,这就更增加了对胶质、沥青质结构研究的困难。

大家知道,石墨是纯碳形成的六方晶体,它是由许多互相叠合的碳原子网状层所组成的,每一层内,碳原子排列成正六角形,其层间距为 0.335nm。石墨的 X 射线衍射谱图在  $2\theta = 26^\circ$  处有一尖锐的(002)峰,这反映其碳原子层相叠的有序排列。60 年代初,T. F. Yen 发现石油中分出的沥青质的 X 射线衍射图上在  $2\theta \approx 26^\circ$  处也有(002)峰的存在。这表明沥青质中也有类似石墨的有序排列的结构,也就是说沥青质分子中的以稠合芳香环为核心的单元薄片之间由于分子内或分子间芳香环  $\pi$  电子云的重叠而络合,形成部分有序的似晶结构。但由于这些芳香环系都连有非平面结构的环烷环和烷基链等,所以它们的层间距略大于石墨的,约为 0.36nm。沥

青质的这种似晶结构微粒可用示意图(图 1-7-3) 来表示。

表 1-7-5 胶质和沥青质的平均结构参数

项 目	芳碳率 $f_A$	环烷碳率 $f_N$	烷基碳率 $f_P$	芳香环数 <sup>*</sup> $R_A$	环烷环数 <sup>*</sup> $R_N$	总环数 <sup>*</sup> $R_T$	平均分子中 单元结构数 $n$
胶质							
大 庆	0.31	0.15	0.54	5.1	3.0	8.1	2.1
胜 利	0.32	0.15	0.53	4.9	3.0	7.9	2.1
孤 岛	0.36	0.17	0.47	4.8	3.0	7.8	1.9
华 北	0.32	0.13	0.55	6.5	3.1	9.6	1.9
中 原	0.35	0.13	0.52	6.3	2.8	9.1	3.0
欢喜岭	0.37	0.14	0.49	7.4	3.2	10.6	1.1
庚烷沥青质							
胜 利	0.41	0.17	0.42	7.1	3.4	10.5	3.9
孤 岛	0.47	0.18	0.35	9.5	4.0	13.5	5.8
单家寺	0.42	0.16	0.42	7.9	3.4	11.3	10.5
欢喜岭	0.50	0.12	0.38	14.0	4.5	18.5	5.3

\* 系每个单元结构中的环数。

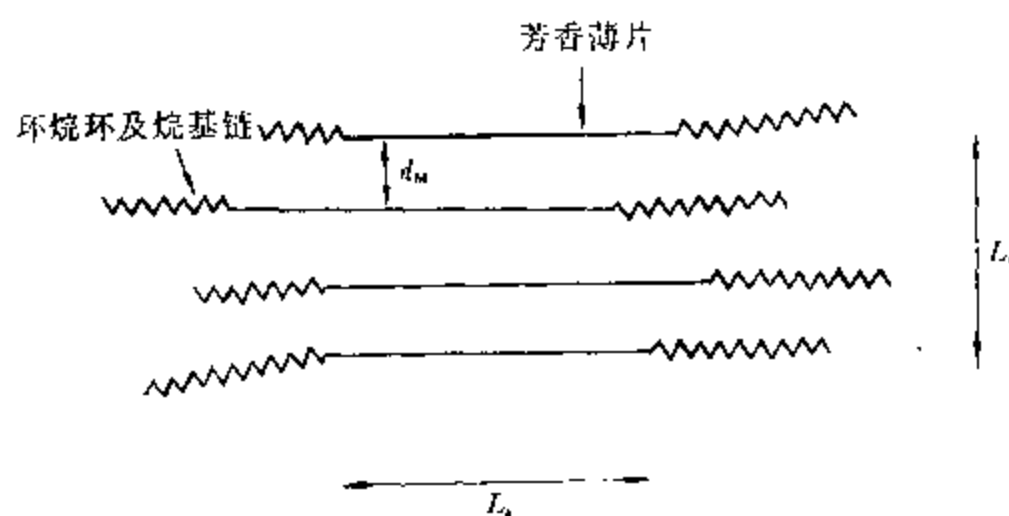


图 1-7-3 沥青质的似晶结构微粒的示意图

从表 1-7-6 很有意思地可以看出,尽管这些沥青质样品产自世界各地,但它们的这些晶胞参数却很接近。它们的芳香片平均直径  $L_a$  都在 0.8~1.5nm 之间,晶胞高度  $L_c$  大多在 2.0nm 左右,似晶微粒中相叠的芳香薄片的平均层数  $N_c$  大多在 5~6 之间。前已述及,其中每个单元薄片重约为 1000,这样每个似晶微粒重便为数千,一般用 VPO 法测得的沥青质分子量便是属于这层次的结构重量。

表 1-7-6 庚烷沥青质似晶体的晶胞参数  
(X 射线衍射法)

样品来源	芳香片平均直径, $L_a$ , nm	晶胞高度, $L_c$ , nm	层间距, $d_m$ , nm	层数, $N_c$
孤 岛	1.19	2.08	0.357	5.8
单家寺	1.37	1.91	0.357	5.4
新疆天然沥青	1.54	1.84	0.357	5.2
美国,圣地亚哥	1.10	1.90	0.357	5.3
加拿大,阿萨巴斯卡	1.00	2.80	0.357	7.8
委内瑞拉,博斯坎	0.80	2.00	0.357	5.6
前苏联,伯克洛夫	1.23	2.09	0.357	5.8

与沥青质不同,胶质则一般在 X 射线衍射谱图中并不呈现有明显的(002)峰。

### 三、石油分散体系

讲到胶质、沥青质就不能不涉及石油分散体系问题。经过长期的研究,现已证明只有少数含胶质和沥青质极少的原油是真溶液,大多数原油并不是以完全均匀的真溶液状态存在的,而是一种比较稳定的胶体分散体系。认识到这一点,无论对于石油的开采还是加工都是十分重要的。在这个分散体系中,其分散相就是以沥青质为核心,以附于它的胶质为溶剂化层而构成的胶束,其分散介质则主要由油分和部分胶质组成。分散介质的芳香度必须足够高才能使体系稳定。这种胶束的大小从几十 nm 到几百 nm,其胶束重由几万到几十万不等。胶束中的沥青质分子与胶质分子之间是以电子  $\pi-\pi$  给予体-接受体络合或氢键等作用力进行缔合的。从胶束中心到分散介质其组成是逐渐变化过渡的(如图 1-7-4)。

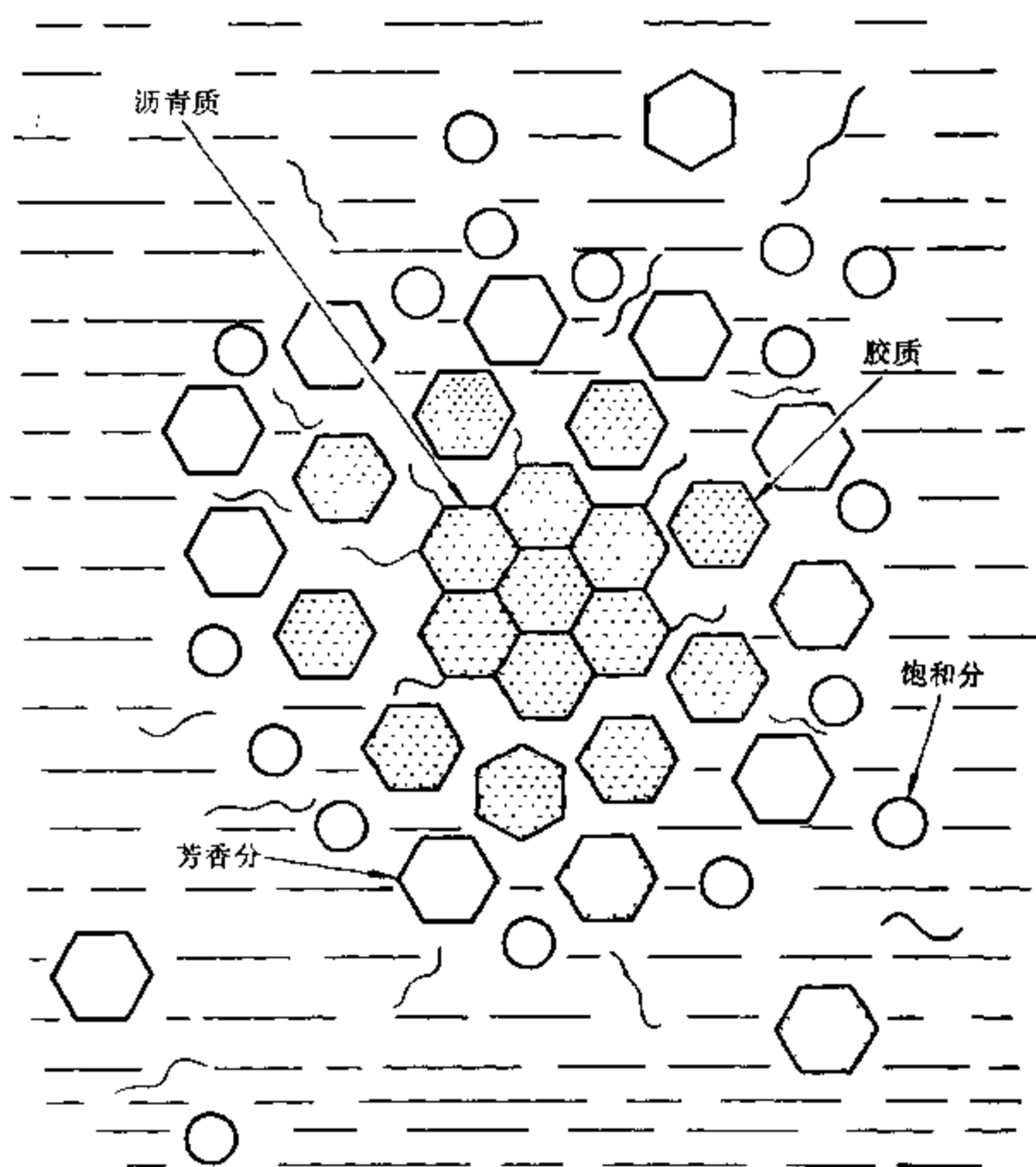


图 1-7-4 石油分散体系示意图

由此可见,胶质对于沥青质在体系中分散是必不可少的,它起着胶溶剂作用。由于胶质的存在,沥青质分子被它所包围,这就阻止了沥青质分子之间的进一步缔合而形成更大的团块而聚沉。假如胶质的含量不足,则形成的溶剂化层的厚度不够,或者胶质的结构和沥青质的结构差别较大,两者之间的作用力不够强,都会影响分散体系的稳定性。此外,当分散介质的芳香度不足或粘度过低时,也会使胶体分散体系破坏,导致沥青质的聚沉。

用大量低分子正构烷烃稀释原油或渣油以测定沥青质含量的方法,就是利用了石油分散体系的这种性质,用降低分散介质的芳香度及粘度的手段,使胶束中的胶质溶剂化层破坏,从

而使沥青质相互缔合成更大的聚集体而沉淀分离成单独的一相。

对于这种以沥青质为主形成的超分子结构, T. F. Yen 提出了如图 1-7-5 所示的模型。

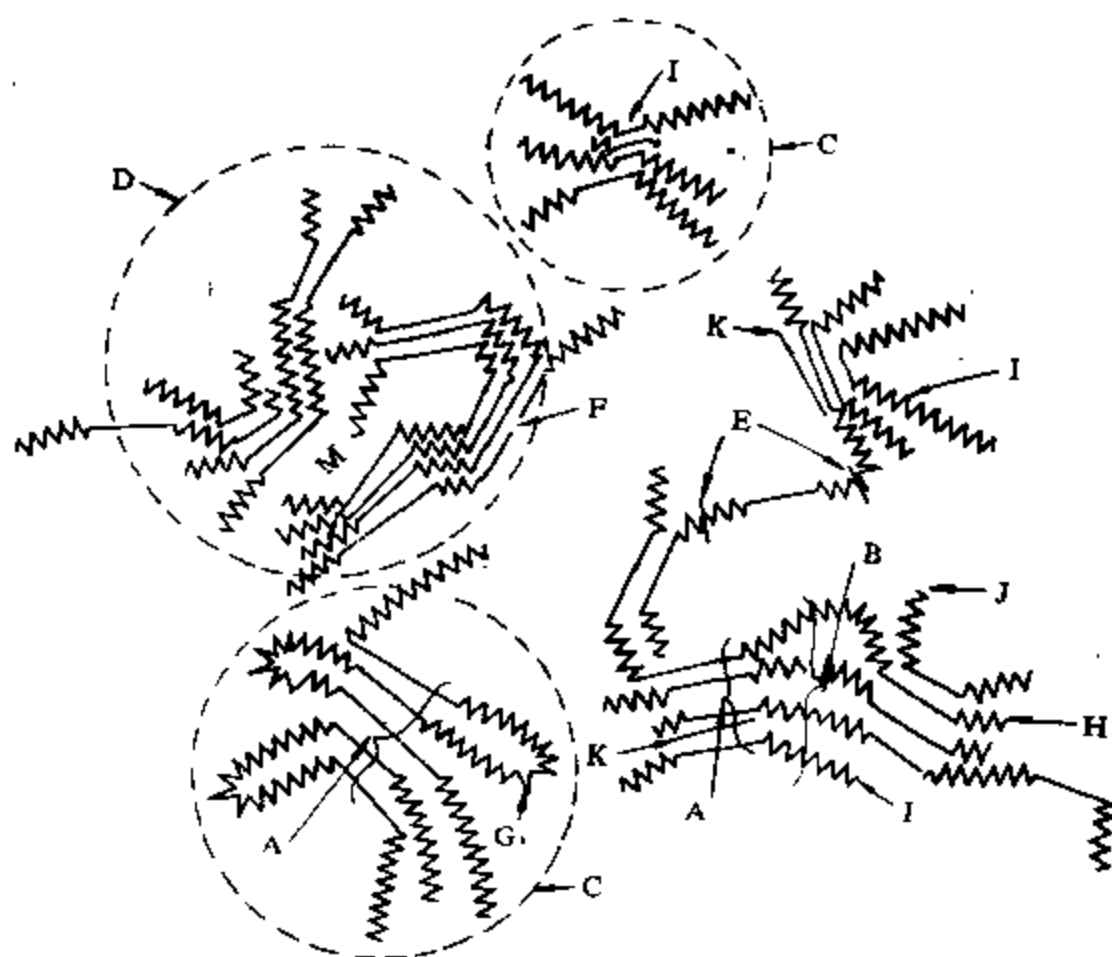


图 1-7-5 沥青质的宏观结构示意图

A—晶粒 B—侧链 C—微粒 D—胶束 E—弱键 F—空穴 G—分子内堆集  
H—分子间堆集 I—胶质 K—石油沥青 M—金属

原油经过常减压蒸馏后,胶质、沥青质均浓集于渣油中,一般情况下由于同一种原油中的胶质和沥青质的结构相似,含量上也互相匹配,所以,还能保持胶体分散状态而不致于发生分层现象。对于大多数渣油而言,沥青质含量并不很高,所以是属于溶胶的状态,而对于有一些天然沥青,其中沥青质的含量很高,则已属凝胶状态。

#### 四、胶质、沥青质的性质

胶质和沥青质的存在使原油和渣油的粘度大大增加,而当其含量较高时往往会使之具有非牛顿体系的流变学特征。其中胶质的粘度随温度的变化较大,其低温粘度很大,而在高温下其粘度显著变小。

胶质、沥青质在原油中是天然的油包水型的乳化剂,它们在油水界面上能形成较牢固的乳化膜,因而使这类油包水型原油乳状液比较稳定,较难破乳。

胶质对热很不稳定,它在受热尤其是有氧存在下,很容易缩合而变成沥青质。沥青质加热到  $350^{\circ}\text{C}$  以上即发生明显的分解,产生气体、液体产物及焦。气体中含有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  以及  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等。而沥青质经轻度加氢则可转化为胶质。这些化学性质也说明,胶质和沥青质在组成结构上是相似的,两者在一定条件下是可以互相转化的。

除了氧化外,由于芳香环系的存在,胶质、沥青质还可进行一系列的亲电反应如磺化、硝化、卤化等,而它们的非烃基团也可进行反应,如羟基可以甲基硅烷基化,羧基可以酯化等。

综上所述,石油中的胶质和沥青质是两类既有许多共性而又有各自特性的物质。就共性而



言,它们都是一系列大分子的非烃化合物的复杂混合物,分子中都含有若干个含硫、含氮或含氧的基团,往往还络合有镍、钒等金属,是石油中极性最强的组分。它们的基本单元结构都是以稠合芳香环系为核心、并联结有环烷环和烷基侧链、同时又含有杂原子的单元薄片。它们的芳香度都比较高, $H/C$  都比较低,对热都不稳定。而就特性而言,胶质溶于低分子正构烷烃而沥青质则不溶;胶质的  $H/C$  高于沥青质的,杂原子含量则一般低于沥青质的;胶质的平均分子量、芳香度、极性均小于沥青质的;沥青质在 X 射线衍射谱图上显示出其单元薄片有序排列为似晶结构,而胶质则一般不显示。同时胶质与沥青质又相互结合形成胶束而成为石油分散体系的分散相,这样便可以从单元薄片、似晶微粒及胶束等层次上认识胶质和沥青质在结构上的区别和联系。但如前所述,人们对于石油中胶状沥青状物质的认识尚有待进一步深化。

### 主要参考文献

1. 侯祥麟主编,中国炼油技术,中国石化出版社,1991。
2. 石油化工科学研究院,中国原油的评价,1985。
3. 张明南等,中国石油轻馏分的组成,科学出版社,1962。
4. 刘长久、张广林编著,石油和石油产品中非烃化合物,中国石化出版社,1991。
5. 刘淑蕃编,石油非烃化学,石油大学出版社,1988。
6. 陆婉珍、张寿增,石油学报,(1),92(1980)。
7. 陈水海、高红、苏焕华,石油炼制,(1),34(1982)。
8. 汪燮卿、丁继红、程桂珍、张庆恩、吴文辉,石油学报(石油加工),3(1),83(1987)。
9. 张青、吴文辉、汪燮卿,石油学报(石油加工),7(1),70(1991)。
10. 李勇志、吴文辉、陆婉珍,石油学报(石油加工),5(4),62(1989)。
11. 祁鲁梁、李占武,石油炼制,(12),17(1982)。
12. 祁鲁梁、郎勿赤、汪燮卿,石油学报,2(4),107(1981)。
13. 张寿增、岳淑范、沈家珍、乔春琴,石油炼制,(1),(24)1982。
14. 梁文杰、阙国和、陈月珠,石油炼制,(4),40(1982)。
15. 梁文杰、阙国和、陈月珠,石油学报(石油加工),7(3),(1)1991;7(4),1(1991)。
16. 陈月珠、袁红、梁文杰、张怀祖,石油炼制,(2),60(1991)。
17. 张艳芳、梁文杰、刘晨光,石油学报(石油加工),5(3),7(1989)。
18. J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., 1991。
19. B. P. Tissot et al., Petroleum Formation and Occurrence, 2nd ed., Springer-Verlag, 1984。
20. T. F. Yen, The Role of Trace Metals in Petroleum, 1975。
21. B. T. Brooks et al., The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Reinhold Publishing Corp., 1954。
22. F. D. Rossini et al., Hydrocarbons from Petroleum, Reinhold Publishing Corp., 1953。
23. H. L. Lochte et al., The Petroleum Acids and Bases, Chemical Publishing Co., 1955。
24. T. F. Yen et al., Anal. Chem., 33(11), 1587(1961)。
25. T. F. Yen, PREPRINTS, Div. of Petrol. Chem., ACS, 16, F102(1972)。
26. L. R. Snyder et al., Anal. Chem., 40(8), 1303(1968)。
27. M. F. Ali et al., Hydrocarbon Processing, 60(9), 129(1981)。
28. В. А. Проскуряков и др., Химия Нефти и Газа, 2-изд., «Химия», 1989。
29. З. И. Сюняев, Химия Нефти, «Химия», 1984。
30. В. Ф. Камьянов и др., Гетероатомные Компоненты Нефти, 1983。
31. Ю. В. Поконова, Химия Высокомолекулярных Соединений Нефти, Изд. Ленинградского Университета, 1980。

32. Г. Ф. Большаков, Сераорганические Соединения Нефти, «Наука», 1986.
33. Н. К. Лапина, Химия и Физикохимия Сераорганических Соединений Нефтяных Дистиллятов, «Наука», 1984.

## 第二章 石油及天然气的成因

研究石油的成因问题,不仅在理论上具有重要意义,而且在实际上也是很重要的,它可以指导石油勘探、预测石油储量、更好地了解石油化学组成上某些特点与石油成因的关系。

关于石油成因问题,学者们已争论了一个多世纪,至今还没有完全弄清楚。之所以如此难于解决,主要是由于:首先,石油在地下是流体,易于流动,现在找到油、气藏的地方往往并非其生成的地方,而是经过一定距离的运移而聚集起来的;其次,通过运移,现在的石油组成并不代表其原始面貌;第三,形成石油的过程是发生在几亿年前的地表地层深处,弄清楚这些问题不仅与地质学有关,还涉及到物理、化学、生物等学科的知识。凡此种种给研究石油成因带来了很大困难。

一般说来,石油成因的研究必须解决三个问题,即要回答什么是生成石油的原始物质,原始物质转变成石油的原因和过程;以及石油的运移和富集过程。

关于生成石油原始物质的问题,曾有过种种学说,但主要是两大派,即无机成因学派和有机成因学派。这两大学派之间的论战已进行了一百多年,至今仍未停息。到目前为止,大多数学者均赞成有机成因学说,所以本章着重介绍石油的有机成因说,对石油的无机成因说仅作简单介绍。

### 第一节 石油的无机成因说

早在十八世纪至十九世纪中叶,就开始了古典无机生成假说(如碳化物说、宇宙说)与古典有机生成假说(如动物说、植物说)的激烈争论。当时无机生成学派曾盛行一时。但从本世纪以来,有机生成说已渐居统治地位。迄今为止,也仍不时出现无机学说的追随者。这一学派的论据主要有以下几点:

通过无机途径(如金属碳化物与水)可以形成一定量的烃类;

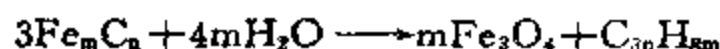
火山喷出的气体和熔岩流中含有烃类;

许多天体上存在烃类,如木星、天王星等的气圈中含有甲烷。

生命起源于烃类,如甲烷和氨可以合成氨基酸,后者经热缩合过程也可成为蛋白质(生命的基础物质)。也就是说远在生物出现之前,石油就已存在了。在石油无机生成假说中著名的有碳化物说、宇宙说和岩浆说。下面列举一些代表人物的看法。

#### 一、碳化物说

1876年由俄国著名化学家 Д. И. 门捷列夫创立。他认为在地球形成时期,温度很高,使碳和铁变为液态,互相作用而成碳化铁。由于它们比重大,就保存在地球深处。后来,地表水沿地壳裂隙向下渗透与碳化铁作用产生碳氢化合物。



碳氢化合物又沿着裂隙上升到地壳,冷凝下来形成石油,并在孔隙性岩层中聚集而成油气

藏。

## 二、宇宙说

1889年由俄国学者B. П. 索可洛夫首先提出。其理论基础是在一些天体中发现有碳氢化合物,如在水星、土星、天王星、海王星等的气圈中。认为碳氢化合物是宇宙所固有的,早在地球尚处于熔融阶段时即已存在于气圈之中了,后来随着地球之冷却,被吸附并凝结在地壳中。当这些碳氢化合物沿裂隙溢向地表的过程中便可形成油气藏。

## 三、岩浆说

1949年苏联学者H. A. 库德梁采夫认为烃由碳和氢构成,碳和氢不仅存在于太阳和星球之中,而且也存在于地球的岩浆之中。在高温高压下碳和氢有可能结合起来形成各种烃类。他还认为依靠石油,地球上才产生了生物,石油不是来自有机物质,恰恰相反,有机物质却来源于石油。

无机成因论者的致命弱点是脱离了地质条件来讨论石油的成因,而且将宇宙中发现的简单烃与地球上组成复杂的石油等同起来。目前,一般认为能正确反映客观规律,并能指导生产实践的是有机成因说。

## 第二节 石油的有机成因说

二十世纪以来,石油的有机生成学派占了优势。在有机学派中,由于对生油的原始物质看法不同,出现过动物生成说,植物生成说以及动植物混合生成学说;因油气生成环境不同出现过海相生油与陆相生油的争论。现在,可以认为生成石油及天然气的原始物质既有动物又有植物,而以低等生物为主;生成油、气的环境既可以是海相也可以是陆相。

### 一、生油的原始物质

现代有机生成说认为,石油是地质时期中生物遗体(或称有机残体)在适当条件下生成的。早在古生代以前,地球上就出现了生物,随着历史的发展,生物广泛地发育和繁殖起来。形成沉积物中有机质的最重要的生物有四种,即浮游植物、浮游动物、高等植物和细菌。其中一些低等生物,繁殖迅速,产量巨大。由表2-2-1可见,高等动物(如鱼)对于沉积物中的有机质,只起很小的作用。

表 2-2-1 海洋盆地中有机体产量

有 机 体	年 产 量(干重) $10^3\text{t}/\text{km}^2$	
	里 海	南加州陆缘海
浮 游 植 物	460	560
浮 游 动 物	34	44
底 栖 生 物	41	19
鱼 类	2	1.3
损失到沉积物之中 (占总量的0.6%)	3.2	3.8

这些生物死亡后,一部分成为他种生物的食物而被消耗,大部分则与空气接触被氧化为二氧化碳而消失在空气中,只有一小部分由于沉积在乏氧环境中,被泥砂埋藏而保存下来,最后

转化成石油。尽管得以保存下来的比例量很低,然而考虑到巨大的基数和持久的地质时间,其绝对数量仍然是十分可观的。

生物有机质的主要生化组成是木质素、碳水化合物、蛋白质以及类脂,在成油过程中,各组分的作用并不相同。与石油化学组成最近似的类脂在成油中作用最大,对成煤和成气来说则纤维素和木质素最为重要。下面分别阐述这几种生化组成及其在成油过程中的化学变化。

1. 木质素(Lignin) 是高等植物的主要组成部分,是植物细胞壁的主要成分,它在植物组织中具有增强细胞壁、粘合纤维的作用。木质素可以视为高分子量聚酚,其单体基本上是由酚-丙烷衍生物构成,常带有甲氧基等官能团。木质素不易水解,但可被氧化成芳香酸和脂肪酸。在缺氧水体中,在水和微生物的作用下,木质素分解,与其它化合物生成腐植酸(Humic acid),腐植酸能与烃类形成络合物,从而可以成为烃类从陆上流到海洋的运载体。与木质素具有相似结构的物质是丹宁,它们是沉积有机质中芳香结构的重要来源,是成煤的重要前身物,也可以生成天然气。

2. 碳水化合物(Carbohydrate) 亦称糖类。几乎所有的动物、植物、微生物体内都含有糖,其中尤以植物中含糖最多。糖的通式可用  $C_x(H_2O)_y$  表示,故称碳水化合物。糖按其分子大小可分为三大类,即单糖、低聚糖和多糖。多糖是天然高分子化合物。植物的骨架纤维素、植物贮藏的养分淀粉、昆虫的甲壳——几丁质都是由多糖构成。多糖中对形成沉积岩中有机质最有意义的是纤维素和半纤维素。通常,纤维素、半纤维素和木质素总是同时存在于植物的细胞壁中,构成植物支撑组织的基础。纤维素由大致相当于 300~2500 个葡萄糖单位所组成,不溶于水,在酸或微生物酶的作用下可以发生水解,经过一系列中间产物,最后得到葡萄糖。

半纤维素不同于纤维素,它是由木糖、甘露糖或葡萄糖组成的多糖。它可视为纤维素结构中的  $-CH_2OH$  为  $-H$  所取代,其分子量比纤维素小。

纤维素和半纤维素是成煤和成气的主要原始有机质。在缺氧的条件下,微生物也能利用碳水化合物作为养料合成包括类脂在内的一系列化合物。

3. 蛋白质(Protein) 是生物体内一切组织的基本组成部分。细胞内除水以外其余 80% 的物质为蛋白质。蛋白质是由 20 多种氨基酸分子通过肽键( $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$ )连接而成的复杂高分子化合物,它在酸、碱或酶的作用下,发生水解形成氨基酸。有机体死亡之后,氨基酸仍保存在遗骸中。根据 A. Weiss、J. Hunt 等人的研究,在缓慢加热由氨基酸和蒙脱石形成的有机粘土络合物时,可以得到烷烃、环烷烃和芳香烃的混合物。

4. 类脂(Lipids) 指所有不溶于水而易溶于乙醚、氯仿、苯等低极性有机溶剂的脂状物质,其中包括油脂、蜡、萜类、甾类、烃类和色素等。类脂的特点是能在各种地质条件下保存下来,另外其元素组成和分子结构最接近于石油烃,因而历来被认为是生油的主要原始物质。

(1) 油脂 油脂是生物体的重要组成,化学性质不稳定,易水解成脂肪酸和醇。脂肪酸的化学性质比较稳定,在低温缺氧的环境中易于保存。生物的种类不同,其所含脂肪酸的类型也不一样。如在植物油和藻类中以不饱和的脂肪酸为主,其中油酸,亚油酸的含量最丰富,碳数范围为  $C_{18} \sim C_{22}$ ,而以  $C_{18}$ 、 $C_{18}$  占优势。然而在动物的油脂中,则以饱和的脂肪酸为主,硬脂酸是其主要成分。在细菌中所含的脂肪酸种类比高等动植物少得多,其碳数多在  $C_{12} \sim C_{18}$  之间,绝大多数为饱和脂肪酸,有的还带有甲基分支,如 2-甲基和 3-甲基脂肪酸。天然脂肪酸所含碳数都是偶数。它们脱羧基后可以转化为相应的奇数链烷烃,若在强还原条件下加氢脱水,生成的链烷烃则仍保持原来的偶数,可见饱和脂肪酸可能是原油中正构烷烃的前身物,不饱和脂肪酸除可

生成正构烷烃外,还可生成环烷烃甚至芳香烃。

(2)蜡 广泛分布于生物界,有蜂蜡、虫蜡、植物蜡、羊毛蜡等。蜡在羽毛、树叶、果实表面起保护及防止水分蒸发作用。它是高级脂肪酸与高级一元醇或甾醇形成的酯。最常见的酸的碳数为16、24、26,醇的碳数为16、26、30。蜡是原油中高碳数正构烷烃主要来源之一。

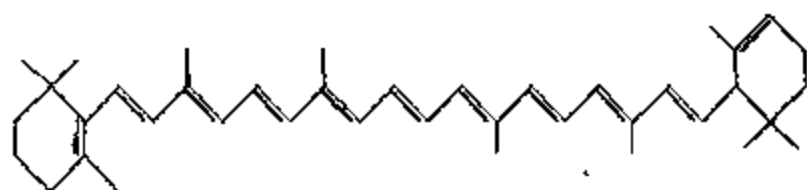
(3)萜类和甾族化合物 在自然界中萜类化合物(Terpenoids)、甾族化合物(Steroids)都是相当重要的天然产物。它们广泛存在于生物体中,化学性质比较稳定,因此是重要的生物标志化合物。自然界生物合成的一个重要方式就是异戊二烯单元的聚合反应。凡含有成倍的 $C_5$ 单元的天然生物产物,通常就是整数个异戊二烯单元的连结。这就是著名的“异戊二烯法则”。萜类和甾族化合物都是符合“异戊二烯法则”的化合物。

① 萜类 萜类化合物根据组成的异戊二烯单元的数目可分为单萜( $C_{10}$ )、倍半萜( $C_{15}$ )、二萜( $C_{20}$ )、三萜( $C_{30}$ )、四萜( $C_{40}$ )以及含更多异戊二烯单元的多萜。天然萜类分子常有双键,并含羟基、羰基、羧基等官能团,以烯、酸、醇、酮等形式存在于生物体,尤其是高等植物和细菌之中。树脂的主要成分是倍半萜、二萜和三萜类的衍生物。

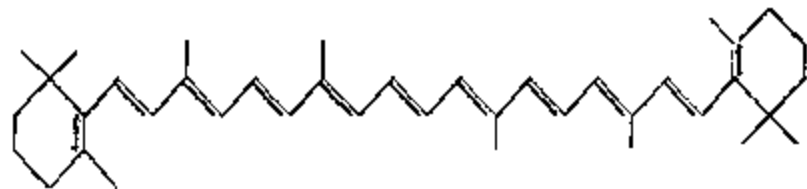
大部分三萜为五环化合物,有的是五个六员环,有的是四个六员环一个五员环。有代表性的三萜烯为角鲨烯,其结构为:



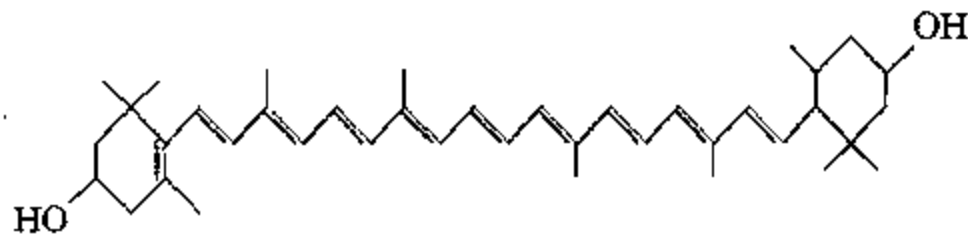
酵母、麦芽、鲨鱼肝中都含有角鲨烯。它被认为是石油中五环三萜烷的前身物。四萜由八个单元的异戊二烯组成,其分子呈链状,含有一个较长的碳-碳共轭双键体系,在链端处有1个或2个六员环,所以多带由黄至红的颜色,如胡萝卜素、蕃茄红素和叶黄素,它们统称为类胡萝卜素其结构式如下所示:



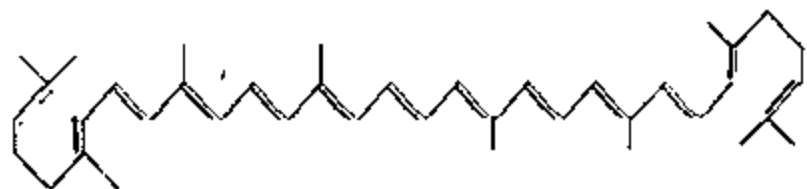
$\alpha$ -胡萝卜素



$\beta$ -胡萝卜素



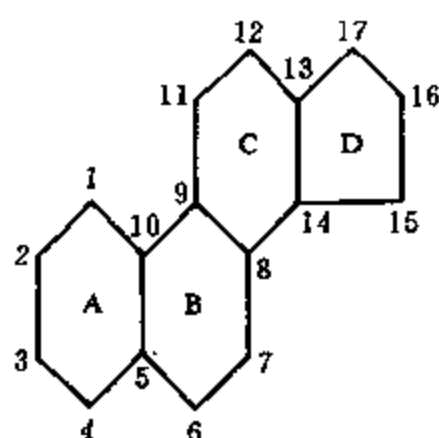
叶黄素



蕃茄红素

广泛存在于植物的叶、花、果实中,在藻类和细菌中也含有类胡萝卜素。这类化合物是重要的色素,生物体中的色素主要有三类:除类胡萝卜素外,还有叶绿素和血红素。

② 甾族化合物 这族化合物也叫类固醇化合物,在生命活动中起重要作用,是广泛存在于动植物界的一类天然产物。甾族化合物的特点是含有一个由四个环组成的环戊稠合氢化菲的骨架,环上的碳原子如下图顺序编号。



几乎所有这类化合物在  $C_{10}$  及  $C_{13}$  处都有一个甲基,叫做角甲基,这两个甲基的碳原子分别标为 18 及 19。这一类化合物中各成员之间的区别主要在于环上其它位置所连的基团不同。胆固醇(胆固醇,  $C_{27}$ )是重要的动物甾醇,此外还有麦角甾醇( $C_{28}$ ),豆甾醇( $C_{29}$ )等。

研究证明,角鲨烯是甾族化合物的前身物。在现代生物体中未发现有甾烷,但在沉积物和原油中有甾烷存在,说明甾烯和甾醇类经过加氢脱水作用形成了甾烷。

③ 生物烃 从海洋和陆生植物中都已分离出各种烃类。最富含烃的藻类其含烃量达 76% (占其干重)。在原生烃中有按头尾规则相连的类异戊二烯烷烃、直链烷烃、支链烷烃和烯烃。游离的芳香烃在生物体中极为罕见。在类脂化合物中,除了以上所述及的化合物外还有角质、孢粉质等特殊的类脂。角质是植物的叶、嫩枝和果实表面角质膜的主要成分,孢粉质则是构成植物孢子、花粉外壁的重要有机组分,它们的化学性质也十分稳定。

原生烃在一般生物体中含量甚微,由于生物遗体数量巨大,因而原生烃也是提供石油烃的部分来源。

各种生物所含的生物化学组分的含量是不同的。由表 2-2-2 可见:浮游植物、浮游动物以及细菌中类脂含量较高,有利于生油;高等植物以纤维素和木质素为主,有利于成煤和生气。但高等植物的某些部分如孢粉质、角质等含类脂量亦较高,同样可成为生油的原始物质。应该认为生物体中所有的生化组分都参与了石油的成因,只是各种组分的贡献大小不等而已。

表 2-2-2 生物体中各主要生化组分一般含量(m%)

生物类别	蛋白质	碳水化合物	类脂	木质素
云杉木	1	66	4	29
针松叶	8	47	28	17
石松孢子	8	42	50	0
浮游植物	23	66	11	0
高等无脊椎动物	70	20	10	0
浮游动物	60	22	18	0
细菌	50~60	5~15	19~30	0

## 二、生油环境

温暖、潮湿的气候条件有利于生物的大量繁殖和发育,从而具备了丰富的生油原始物质。此外尚需良好的地理环境,如果在陆地上,有机残体直接与大气接触,很快被氧化或作为其它动物食料而消失,不可能大量堆积。而在海洋、湖泊里情况就完全不同了,在那里不仅有丰富的水生生物,还因水体起了隔绝空气的作用,阻止了有机残体的腐烂分解,于是与矿物质点一起沉积并被埋藏起来。因此浅海、湖泊、三角洲等古地理区域都是生油的有利地区。另外一个不可缺少的条件是要有长期稳定下沉的地壳运动背景,随着沉积盆地不断下沉,沉积物不断加厚。重要的含油盆地大多有数千米乃至上万米的沉积。随着温度压力的不断增高,沉积物经受了压实脱水、重结晶等作用固结而变成沉积岩。从沉积物变成沉积岩的过程称成岩过程。含分散有机质的沉积岩称为生油岩。

这里还必须强调指出的是除浅海外,内陆湖泊也有丰富的有机残体,并具备还原环境,所以也是良好的生油区。但在过去相当长一段时间内国外不少学者却只认为海相沉积才能生油,并且以中国缺乏海相地层为根据,武断地认为中国贫油。四十年代起我国学者潘钟祥等,以丰富的中国油田实例雄辩地证实了陆相生油的现实性,我国目前发现的油田中除塔里木油田属海相外其余的油田都是在陆相条件下形成的。

## 三、有机残体的演化与油气生成的阶段性

关于石油是在沉积物成岩的早期抑或晚期生成,学者们又有许多争论。最近一二十年来 G. T. Philipp、B. P. Tissot 及 P. Albrecht 等对生油剖面的详细研究表明,只有当生油岩埋藏到一定深度并具备一定温度时,有机质才产生石油烃。因此,晚期生油的主张当前博得了更多人的赞同。应该说有机质在埋藏中逐渐产生石油烃乃是一个统一的过程,在承认晚期起主要作用的同时,也不排除早期转化所做的准备。

在沉积岩中分散的有机质包括两部分,即有机溶剂可抽提的沥青(Bitumen)和不溶于有机溶剂的干酪根(Kerogen)。干酪根乃是由沉积物中的有机残体演化而产生的、不溶于常用有机溶剂的高分子聚合物,呈暗棕色细软粉末,分散在沉积岩中。沉积岩中的有机物质 80~99% 是干酪根,其余为沥青。见图 2-2-1。

随着沉积岩埋藏程度加深,干酪根受热分解产生石油烃,在此同时自身不断演化成熟。这里为方便起见,以能否生成石油为基础,将干酪根演化过程划分为三个阶段:未熟阶段(又称成岩阶段即干酪根形成及生物甲烷气阶段)、成熟阶段(又称深成阶段即干酪根裂解成油阶段)和过熟阶段(又称准变质阶段即干酪根裂解成气阶段)。

### 1. 未熟阶段(干酪根形成及生物甲烷气阶段)

#### (1) 干酪根的形成过程

前面已经提到,在浅海和湖泊里生活着大量的浮游生物和底栖生物,这些微小生物

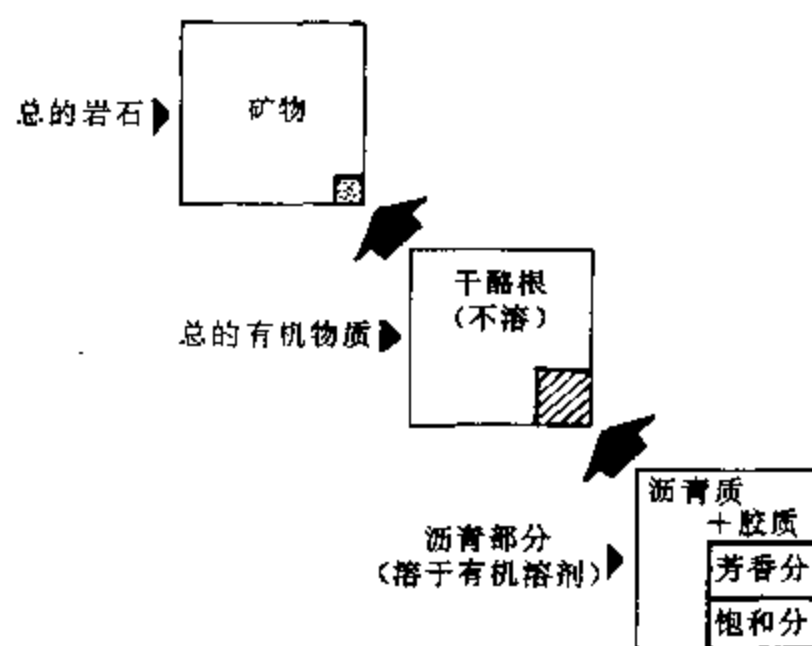


图 2-2-1 古代沉积岩中分散有机物质的组成



的生命都很短暂,繁殖力很强,每时每刻都在大量繁殖,同时每时每刻也都在死去并沉到海(湖)底。河流又把大量陆源有机质(主要为植物)和淤泥带到海(湖)里。植物和浮游生物等混合在一起,然后淤泥又把它们覆盖起来,于是在海(湖)底形成一种富含有机质的沉积物。随着海(湖)盆下沉,这种沉积物堆积愈来愈厚,并与上部水体隔绝,使保留在沉积物中的有限氧份被需氧细菌和有机质还原消耗之后,得不到新的补充,遂出现缺氧的还原环境。

开始在盆地下降幅度还不很大、埋藏深度较浅(一般十米至数百米)、温度还不太高( $10\sim 60^{\circ}\text{C}$ )的情况下,使有机质演化的主导因素是微生物的代谢作用(主要是厌氧细菌的作用)。此时蛋白质和碳水化合物首先被微生物分解,木质素和类脂较难分解,其分解产物为氨基酸、糖、酚和脂肪酸等,同时产生的还有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等简单分子。这些化合物有些不再反应了,而大部分则将重新缩聚成一组新的产物。根据原始物质和沉积条件不同,缩聚物分两类:主要来源于高等植物,在土壤或泥炭中的,以酚结构为主、脂肪结构较少的腐殖物质;以及主要来源于水生生物,在还原环境下形成的富脂链、脂环和肽链的腐泥物质。微生物还可以以高纤维素、高木质素的高等植物残体的分解产物为主要营养物质,通过其代谢作用合成高脂类、高蛋白的新细胞物质,从而使不甚有利的生油母质改造成优良的生油母质。

腐殖(泥)物质包括可溶于  $\text{NaOH}$  水溶液的腐植酸和不溶于  $\text{NaOH}$  水溶液的中性聚合物——胡敏素。随着埋藏深度增加,胡敏素逐渐增加,最后全部转化为胡敏素。这种高分子聚合物不再被细菌转化,并与周围矿物质相络合,故可稳定地保留下来,它们就是干酪根的前身。随着沉积物埋藏深度增加,胡敏素进一步缩聚,官能团损失,演变为干酪根。图 2-2-2 中表示了沉积物中有机质演变的全过程。

Huc 等人对黑海沉积物研究表明,在年青沉积物中的胡敏素还有  $15\sim 40\%$  可以水解,而干酪根是基本不能水解的。干酪根是这一阶段的最终产物,在此同时也生成少量的甲烷气和沥青(有机溶剂可溶物)。烃类是沥青中的重要组成,这些烃类直接来源于生物体中的类脂物,它们基本上保持了原始母质的碳骨架,故称生物标志化合物,它们都是  $\text{C}_{15}$  以上的高分子烃。其中的正构烷烃具有明显的奇碳优势,环烷烃中以四环最多,此乃由甾族化合物形成。芳香烃中显示萘和多核芳烃双峰(见图 2-2-3)。

## (2) 干酪根的类型

由于有机质来源不同,沉积环境有异,干酪根的组成和结构差别很大,也就是说干酪根客观地存在着不同类型。不同类型的干酪根具有不同的演化方向——是向石油演化、还是向煤或

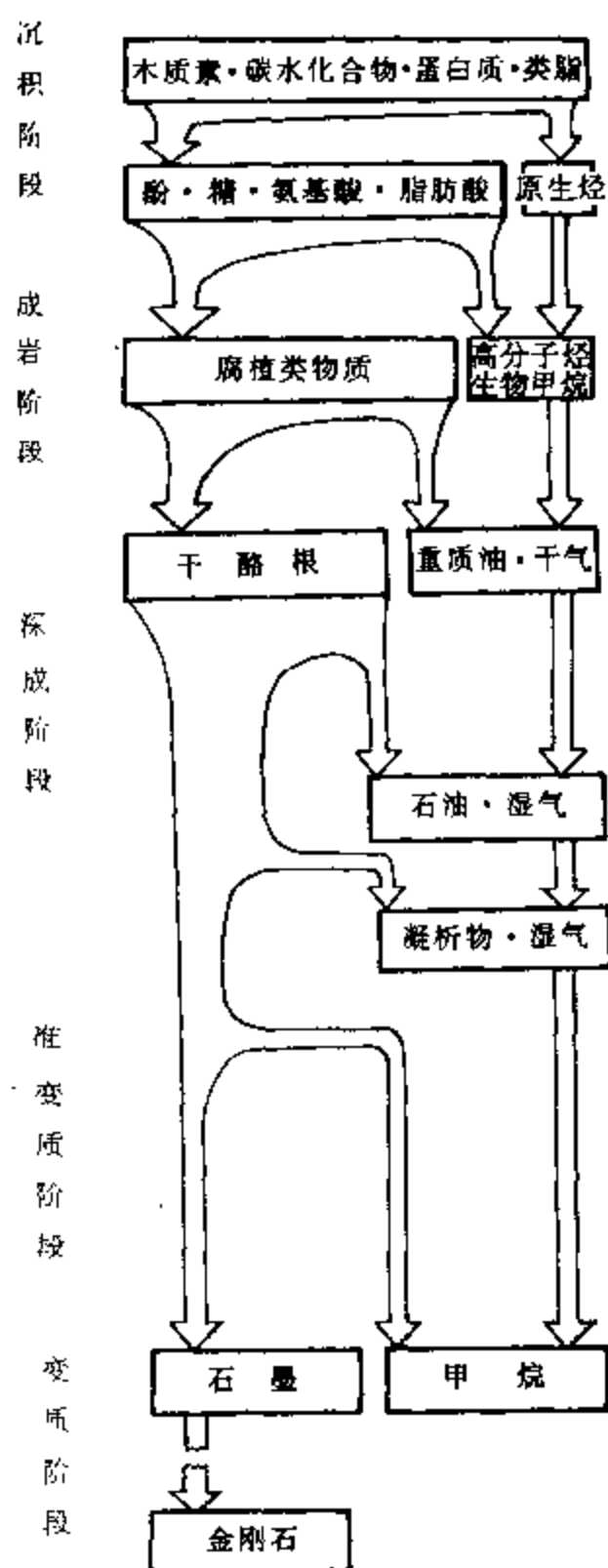


图 2-2-2 有机质的成岩演化

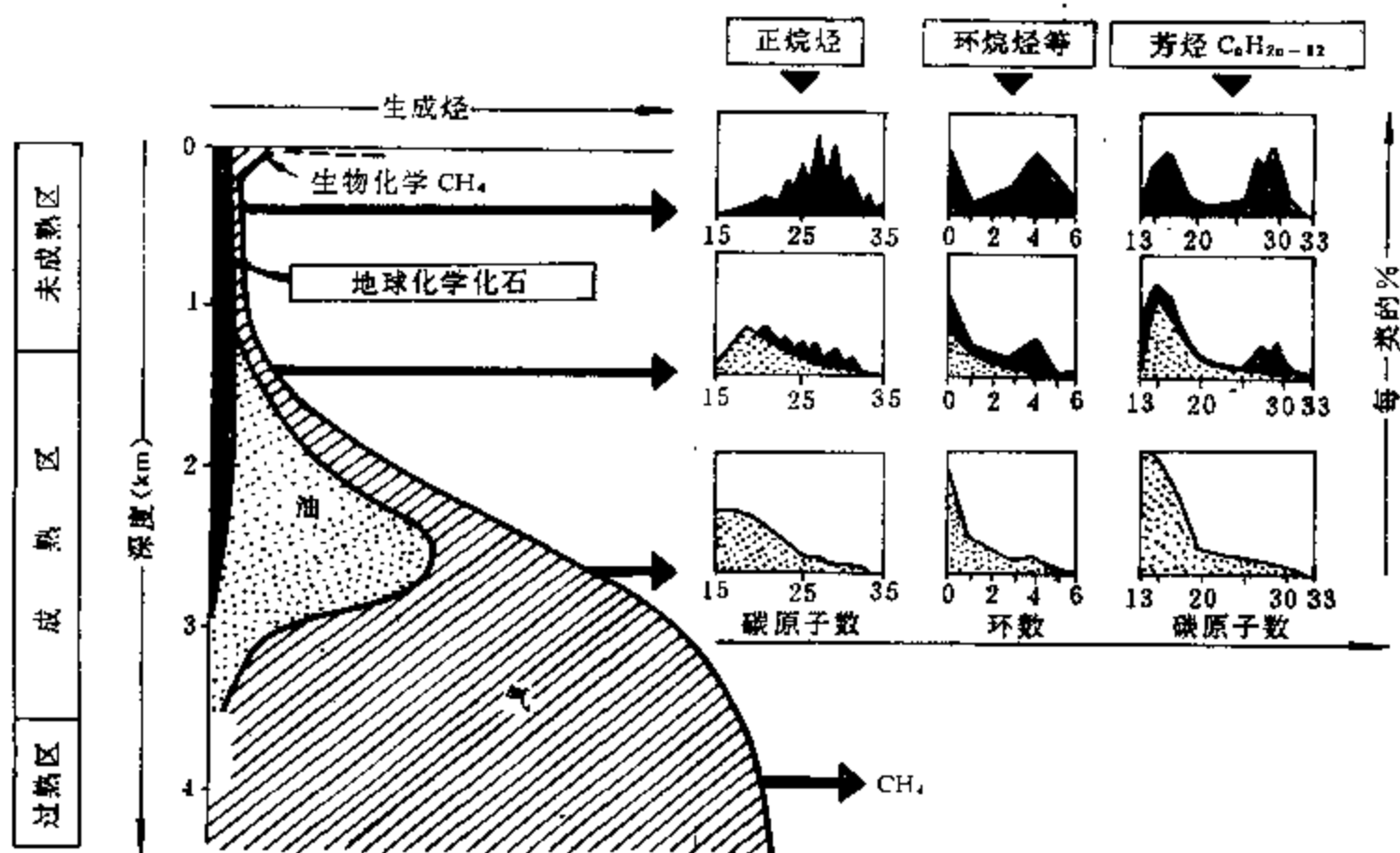


图 2-2-3 烃类的生成阶段及化学结构随埋藏深度变化图

烃类组成的演变,以三种结构类型表示。深度只是一种标尺,相当于中生代和古生代生油岩的平均值。其实际深度随特定的地质条件(干酪根类型,埋藏历史,地温梯度等)而变化。

天然气演化,又控制了生油、气的速度和数量。

#### ① 最早的一种方法把干酪根分为腐泥型和腐殖型两大类

i) 腐泥型 是指由浮游生物如藻类等(也常常夹杂一些从陆地搬运来的,高等植物有机残体中较稳定的孢子、花粉等)在乏氧条件下分解聚合的产物。其  $H/C$  (原子比)在 1.3~1.7 之间。腐泥质呈富集状态时形成腐泥煤或油页岩,呈分散状态时形成生油岩。

ii) 腐殖型 是指由高等植物的细胞和细胞壁(主要由木质素、纤维素、丹宁等组成)在有氧条件下沉积而成的有机物质,其  $H/C$  (原子比)低,一般小于 1。腐殖质呈富集状态时,形成一系列的煤,也可以分散状态分布于沉积岩中,是生成天然气的主要前身物。

② Tissot 和 Durand 根据  $H/C$  和  $O/C$  (原子比)将干酪根划分成 I 型、II 型和 III 型,后又补充分出 IV 型干酪根。

i) I 型干酪根具有高的  $H/C$  (一般大于 1.5) 和低的  $O/C$  (一般小于 0.1),富含类脂物质。主要由脂族链组成,聚芳香核和杂原子含量低,有少量氧主要在酯键中。这是一种生油潜能最高的干酪根。这类干酪根主要来源于藻类有机质或受微生物强烈改造的分散有机质。I 型干酪根在自然界分布不普遍,我国泌阳凹陷核桃园组的干酪根(河南油田)很可能是由富类脂的藻类和微生物类脂化合物共同形成的。

ii) II 型干酪根是常见的一种干酪根类型,具有较高的  $H/C$  (1.0~1.5) 和较低的  $O/C$  (0.1~0.2)。酯键丰富,含有大量中等长度的脂族链化合物和酯环化合物。芳香结构和含氧基团比 I 型多。有时可含较多硫,位于杂环化合物中。这类干酪根一般与海相沉积有关,系由浮游生物和微生物的混合有机质在还原环境下形成。这类干酪根热解时烃产量比 I 型低,但仍是良好的生油母质。

iii) III 型干酪根具有低的  $H/C$  (一般小于 1.0) 和高的  $O/C$  (0.2~0.3)。含大量芳香结构

和含氧基团,但没有酯基(见图 2-2-4)。非羰基氧很丰富,可能在醚键中。脂族链只占很小部分。这类干酪根主要来源于富含木质素、纤维素、丹宁的陆源高等植物。与 I、II 型干酪根相比,其生油能力差,但它是天然气的前身物。

iv) N 型干酪根具有异常低的  $H/C$  (小于 0.5~0.6) 和异常高的  $O/C$  (0.25 以上),来源于再沉积或高度氧化过的有机质。无生油能力。

干酪根是在年青的沉积物中,在适当的温度和压力下形成的缩聚物。随着盆地的沉降和连续的沉积,温度和压力逐渐增高,在这种新条件下干酪根发生相应的结构变化,一些基团和碳链相继断裂,从而形成低分子量的烃类以及  $CO_2$ 、 $H_2S$  和  $H_2O$  等。其本身则颜色变深,缩聚程度增加,也引起  $H/C$  和  $O/C$  的降低。由图 2-2-5 可见,随着演化程度加深,三种类型干酪根的元素组成都向富碳方向敛合,而  $H$ 、 $O$  含量不断降低。因此确定干酪根类型应该选择演化程度浅的(或称成熟度低的)样品进行分析和比较。

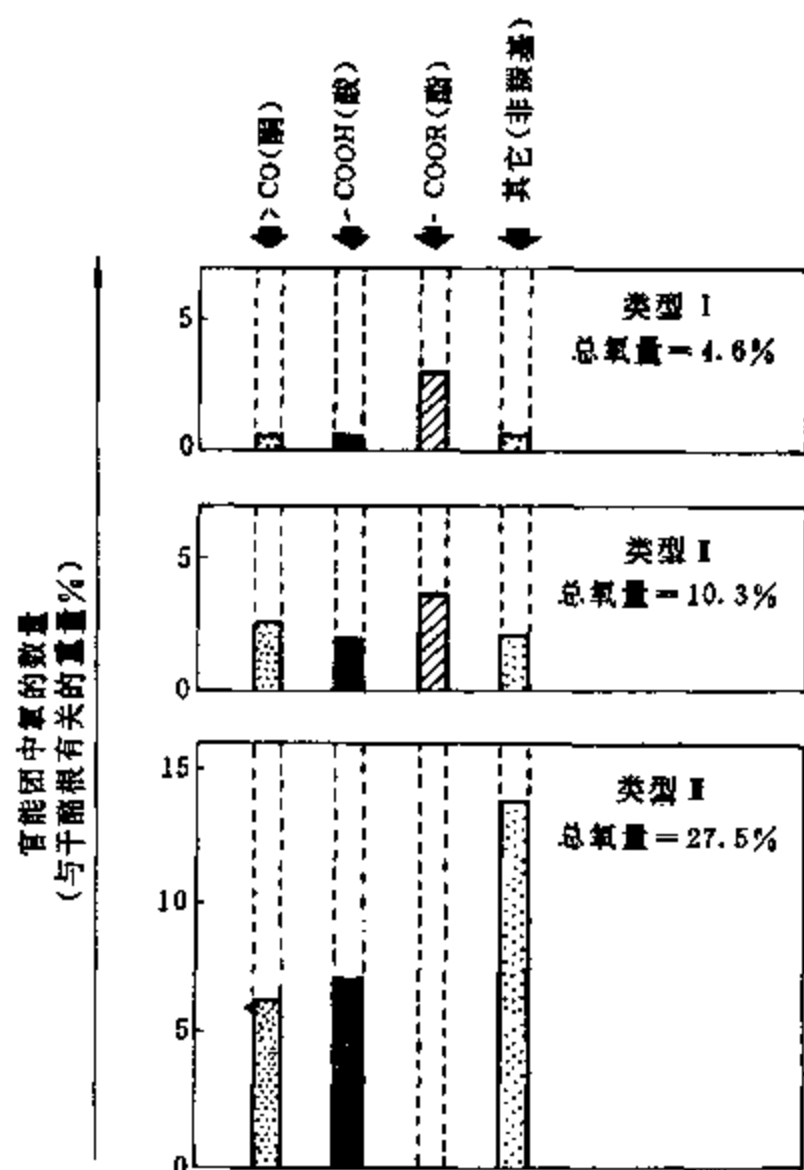


图 2-2-4 结合在各类干酪根中的含氧基团

- I 型: 犹英塔盆地始新统绿河页岩;
- II 型: 巴黎盆地下托尔统页岩;
- III 型: 杜阿拉盆地上白垩统。

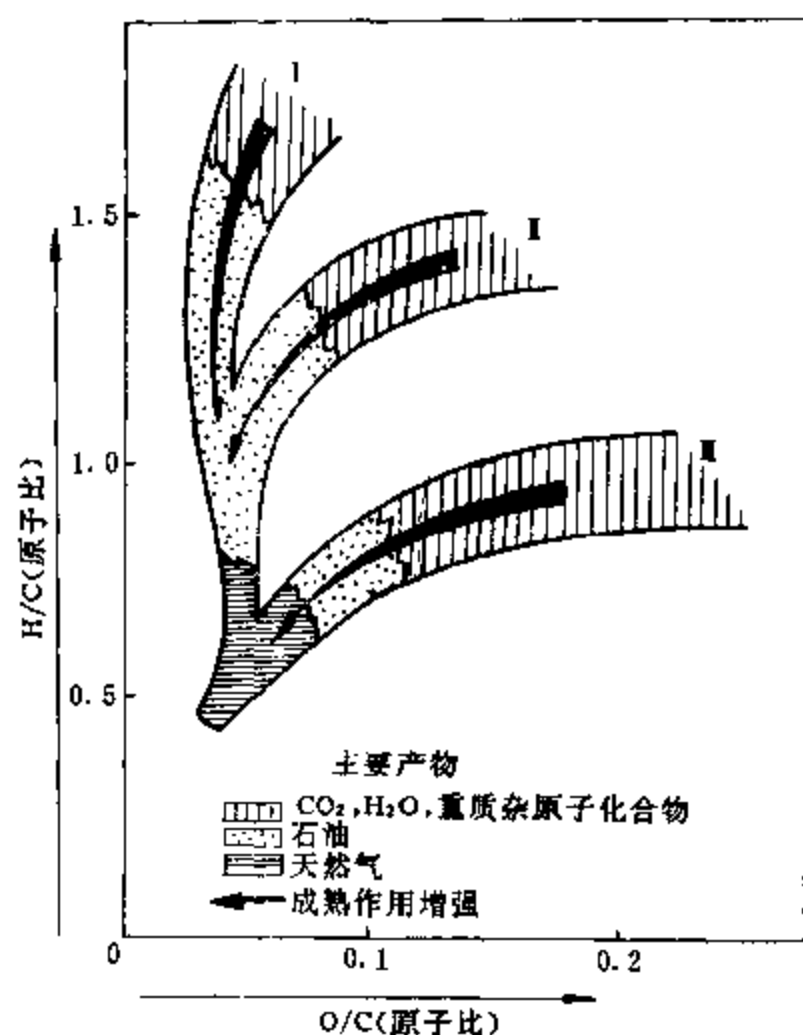


图 2-2-5 干酪根类型及其演化图解

### (3) 干酪根的结构

干酪根是一种大分子缩聚物。由于其分子量很高而引起的不溶解性;由于它不是均一的分子,而是由相似而不相同的结构单元所组成的杂乱聚合物;又由于它的原始物质及其古沉积环境和时间的不同,使它在组成和结构上各有差异。因此,干酪根结构研究是目前最复杂的问题之一。至今还没有能提出一个公认的干酪根结构式。随着科学技术的发展,60 年代以来,很多学者通过各种物理和化学的分析方法对干酪根的结构进行研究,并提出了各种结构模式。常用的物理分析方法有电子显微镜、X 射线衍射、红外吸收光谱和核磁共振波谱分析法。这类方法可以在不破坏有机质结构的情况下研究干酪根的结构特征,不足之处是只能对干酪根给予

总体的认识。为弄清干酪根内部的分子结构则必须借助于化学的方法,将其缓和地降解为较小的分子,再用现代物理化学的方法进行分离和鉴定。人们常用的化学降解方法有氧化法、还原法、热降解法和选择性降解法等。化学降解使干酪根大分子变成小分子,必然使部分结构遭到破坏,因此从降解产物重建原始干酪根的结构也是不完整的,有局限性的。从这个意义上说,所得结构的可靠性不如物理方法。所以化学和物理的多种方法的相互结合和补充验证才能更有效和完整地了解干酪根的复杂结构。

由于干酪根的复杂性以及研究干酪根方法的多样性,学者们根据各种技术分析资料提出的干酪根结构模式很多。现将 Tissot 提出的结构模式介绍如下,这种结构模式主要适用于 I 型干酪根,该干酪根很可能是由桥键交联的核组成的三维大分子。核是由 2~4 个平行程度不等的片状体组成的堆积体,每个片状体含有数目小于 10 的稠合芳香环及少数含氮、氧、硫的杂环化合物。片状体的直径为 1nm 左右,每个堆积体的层数经常是两个,层间距离在 0.34~0.8nm。核上带有各种脂肪族链、环烷环和各种官能团。堆积体可视为干酪根的基本结构单元。

连接核的桥键有脂族链  $-(CH_2)_n-$ , 也有含氧或硫的官能团键,如  $\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-O-C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$  及  $-S-S-$  等。位于核或链上的官能团主要有羟基  $-OH$ , 羧基  $\begin{array}{c} \diagup \\ C-OH \\ \diagdown \\ O \end{array}$  和甲氧基  $-OCH_3$ 。类脂化合物能被裹挟在干酪根母体中。I 型干

酪根的结构模式见图 2-2-6。

氧在干酪根中占其重量的 10~25%,随干酪根演化成熟,含氧量大大减少。氮在干酪根中只占其重量的 2~3%,可能主要存在于稠合杂环中。硫可能以两种形式存在,或存在于杂环中,或为硫化物、二硫化物存在。

比较 I、II、III 型干酪根,可获得这样的认识:从 I 型到 III 型,无论在干酪根的核,还是在桥键侧链中,或是在大分子穴隙间的包裹成分中,其脂肪族成分都依次减少,而缩合芳核和杂原子官能团则依次增多。

随着干酪根演化成烃及成熟度的提高,其结构也发生相应的变化,总的趋势是核上的脂肪族侧链、桥键和官能团不断减少,缩聚程度增加,片状体的直径不断扩大,  $H/C$ 、 $O/C$  降低,核中片状体层数增多,层间距离缩短,结构逐渐有序化向石墨靠近。

## 2. 成熟阶段(干酪根裂解成油阶段)

随着盆地下沉,有机质埋藏深度加大,必然要遇到逐渐升高的温度。深度每增加 100m 所增加的温度数值叫地温梯度,含油盆地常见的地温梯度以 (2~5℃)/100m 居多。当深度达 1500~2500 米,温度升高至 60~180℃ 范围,干酪根便在热催化作用下大量裂解形成液态烃及一定量的气体,这是生油的主要阶段。这个阶段生成的烃类不仅

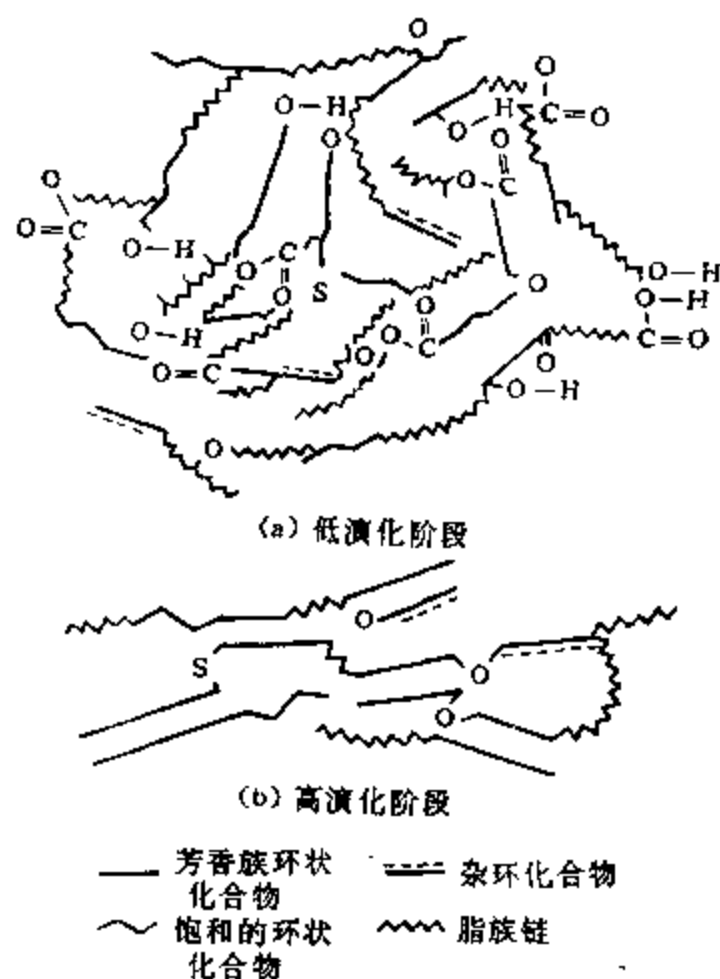
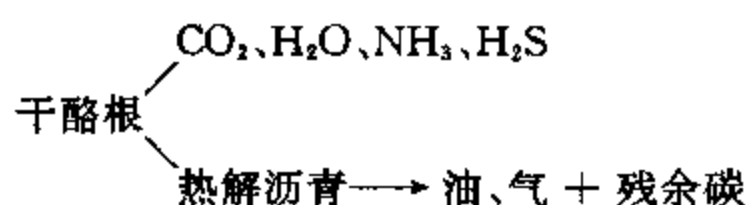


图 2-2-6 I 型干酪根构造模式  
(a)未成熟干酪根,相当于低演化阶段  
(b)通过深成作用达到高演化阶段

数量多,而且其化学结构与原始有机质有明显区别。 $C_{25}$ 以上的正构烷烃相应减少,奇碳优势消失;环烷烃的碳原子数递减,低环数的大大增加,高环数的相应减少。按照这一阶段生成的石油组成,可将其分为低成熟原油和成熟原油。石油成熟度愈低,非烃组成愈丰富,重质烃比例愈高,生物标志化合物多,密度大。成熟度高的原油中,由于干酪根和已形成的重质烃继续裂解,形成了更多的轻质烃,非烃组分大大减少,石油的密度变小。随着埋藏深度或温度继续增加, $C-C$ 键的断裂越来越剧烈,此时,不仅干酪根上的短侧链脱落,而且前期生成的长链烃继续发生断裂,其结果是轻质烃( $C_2 \sim C_8$ )的数量迅速增加,形成了凝析油和湿气。

影响干酪根等有机质热解生油的主要因素有温度、时间和矿物质。

(1)温度 温度在有机质成油转化过程中起着主导的作用。干酪根生油、气的过程并不是一个简单的裂解反应,而是由一系列平行和连串的反应组成。首先断裂的是杂原子键如  $C-O$ 、 $C-S$ ,接着是  $C-C$  键,结果一方面生成  $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2S$  和  $NH_3$  等挥发性物质,另一方面与此同时则产生热解沥青,热解沥青又进一步裂解和缩聚,产生油、气和残余碳。残余碳主要来自干酪根中的芳碳;油、气主要来自脂碳。少量芳碳可能进入油中,但油中芳碳主要来自脂碳的环化和脱氢。少量脂碳也可能芳构化而进入残余碳。其过程可表示如下:



从总体过程来看,可以近似地视为具有一级反应特征的热裂解反应。其反应速率常数与温度和活化能的关系适合于阿累尼乌斯方程  $K = Ae^{-E/RT}$ ,即温度与反应速率常数呈指数关系。不同类型干酪根的裂解反应的活化能不同,因此生油数量开始显著增长的温度也不同,此温度在地质上称门限温度,与之对应的深度称门限深度。实际资料表明生油门限温度通常都在  $50 \sim 120^\circ C$  范围之内,例如我国大庆油田为  $50^\circ C$  (1250m),冀中油田为  $67^\circ C$  (1500m),胜利油田为  $93^\circ C$  (2200m),门限温度与干酪根类型密切相关。

I型干酪根因以脂肪结构为主,杂原子键少,活化能在  $290 kJ/mol$  附近,相应于  $C-C$  键断裂所需的活化能,它要求较高的门限温度,但在高温下反应速度增长迅速,生烃量上升很快。

II型干酪根由于杂原子键多,活化能较I型低,平均约  $210 kJ/mol$ ,门限温度低。III型干酪根活化能在  $250 kJ/mol$  左右,门限温度介于I、II型之间。不同类型干酪根的门限温度不同,这对油、气田的勘探是十分有意义的。

(2)时间 发生在在以百万年计的漫长地质时期中的油、气形成过程,时间有着不可忽视的作用。

J. Connan 提出可以下式关联石油生成时间与温度的关系。

$$\log t = 3014 \frac{1}{T} - 6.498$$

式中  $t$  ——时间(百万年);

$T$  ——绝对温度(K)。

这个方程式表明生油岩年龄的对数和该生油岩所处温度的倒数之间存在着线性关系。可见在石油形成过程中温度和时间存在着补偿关系。因此门限温度不仅取决于古地温,而且还取决于生油岩的地质时代,或者更准确地说,取决于存在于该温度作用下的时间间隔。这样,当干酪根类型相同时,生油岩时代愈新,门限温度就愈高;反之,生油岩越老,其门限温度就越低。但是必须指出,时间和温度的作用并不完全相当。古老的地层若埋藏过浅,从未达到门限温度,时

间再长也无法使干酪根生油。

压力在沉积有机质成烃过程中,并无明显和直接的作用。压力可以影响反应系统中的物质相态。

(3)矿物质 生油岩乃是一种有机质分散于矿物基质中的岩石,因此矿物质不可避免地影响有机质的热转化。这种影响主要表现为两个方面即催化作用和吸附作用。生油岩中大量存在的粘土矿物蒙脱石便是很好的催化剂。催化剂的存在使反应活化能降低,反应速度加快,同时也改变反应机理。在无催化剂时, C—C 键的断裂为自由基反应,直链的原始物质仍形成直链烃类;在有催化剂存在时,使碳骨架发生重排,形成以支链烃为主的烃类。在石油形成过程中,一般认为当小于 125℃ 时以热催化裂解为主,温度再高则热裂解反应逐渐增强。

大量实验证明粘土矿物,尤其是蒙脱石、伊利石可以吸附干酪根裂解生成的沥青。吸附作用阻止了沥青的运移,使其进一步催化裂化为低分子量烃类。

水分的存在会严重降低催化剂的活性,沉积岩中的粘土矿物一般只能看成低效的催化剂。

### 3. 过熟阶段(干酪根裂解成气阶段)

干酪根大量转化为石油之后,如果盆地继续下沉(>3000m),温度继续上升(>180℃),则热裂解成为主要的转化反应。干酪根上绝大部分可以断裂的侧链和基团已基本消失,不再具有形成长链液态烃的能力。残余的少量短侧链以及已经形成的液态烃,在高温下继续裂解形成热力学上最稳定的甲烷。

由上所述不难看出,干酪根在生油、气的演化过程中实际上是向得氢和失氢两极方向转化的过程,得氢的方向形成油、气,失氢的方向形成残余碳。因此,在整个过程中,干酪根的  $H/C$  不断下降,据估计, $H/C$  降到 0.45,已无液态烃生成,降至 0.3 则已接近甲烷生成的最低限。干酪根释出甲烷后,其自身又进一步缩聚形成富碳的残余物,最终成为石墨。图 2-2-7 为干酪根转化方向的示意图。

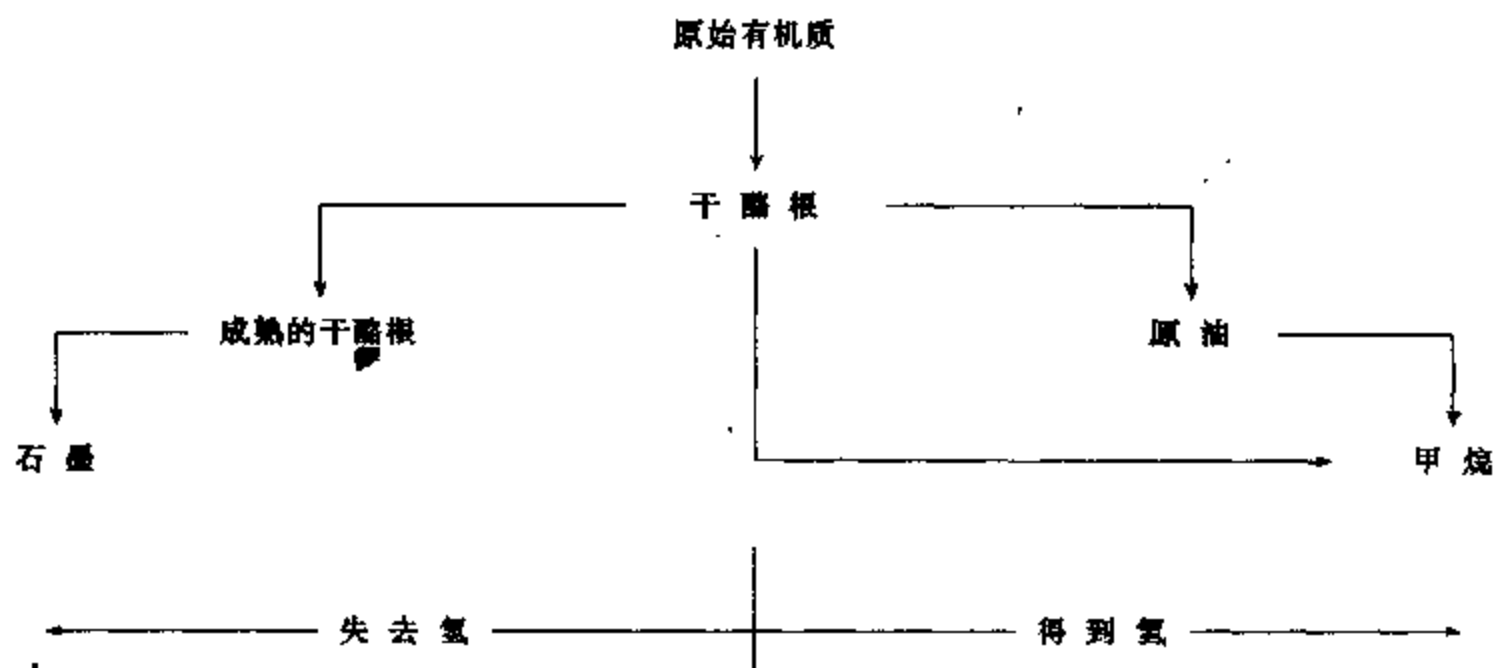


图 2-2-7 干酪根的演化示意图

在干酪根演化的同时,沥青及其中的烃类也发生了规律性变化。

## 四、石油有机成因说的根据

百余年来,在有机成因说的指导下,人们发现了成千上万个油、气田。大量生产实践和现代科技发展,使有机成因说愈来愈趋完善。下列事实是石油有机生成说的有力佐证。

1. 世界上已经发现的油、气田 99.9% 都分布在沉积岩中。无论是在海相沉积中还是在陆

相沉积中,都发现了大的油、气田。

2. 石油在地壳中的出现,与地史上生物的发育和兴衰亦步亦趋。石油的储量时代分布,也与地层中有机质以及煤和油页岩等可燃有机矿产的时代分布,有一定的一致性。

3. 在近代海相和湖相沉积中发现了有机残体转化为油、气的过程,而且这个过程至今仍在进行着。我国在青海湖及洞庭湖,美国在墨西哥湾和加利福尼亚州滨外大陆架的近代沉积物中,都发现了丰富的有机物质并生成了碳氢化合物。从有机物质的化学分析表明,越往深处,近代沉积物中的有机物质就愈接近石油。

4. 石油中生物标志物的存在是石油有机成因的另一有力证据。近来在石油中找到了许多生物标志物,如卞啉、正构烷烃、类异戊二烯烷烃、萜类和与甾醇类有关的化合物,这些化合物的化学结构仅为生物物质所特有。生物标志化合物已是这种信息的传递者,能够帮助我们在分子水平上去探索石油形成的有机地化史。

5. 石油的元素组成包括微量元素组成,都与有机物质或有机矿产相近似,而与无机物质相差甚远。石油的碳同位素组成也和生物物质的碳同位素组成相近,而与无机碳酸盐的碳同位素组成迥然不同。

6. 天然石油普遍具有旋光性。众所周知,非晶体的旋光性与物质分子的碳原子不对称结构有关,通常只有从生物界才能获得这种物质。

7. 大量实验表明,各种生物物质通过热降解均可得到或多或少的烃类,同时,近代分析技术也可以从现代和古沉积有机质中检测出石油中所含的烃类。

总之,无论是对石油组成和分布的考察或是对生油过程的模拟实验,都为有机成因说提供了足以令人信服的证据。

## 五、石油的运移和富集

石油和天然气在地壳内的任何移动,都称为油、气的运移,通过油、气运移,分散状的油、气将由生油层进入储油层,又通过储油层而到达阻碍油、气继续运移的地方——圈闭,聚集起来成为矿藏——油、气藏。所以油、气运移是油、气由分散到集中的必要条件。

油、气运移概念的产生是与人们长期实践活动分不开的,人类很早就在地壳上发现石油和天然气的地表显示——油苗、气苗。这些显示是以各式各样的形式从地下运移、流失至地面的石油和天然气。这些显示无疑是油、气运移的证据。通过勘探,发现不少油田的油、气聚集于背斜构造中(见图 2-2-8),油、气、水在背斜构造中按密度而分层,即气在上部,油居中间,水在下部。

这说明在油、气藏内部油、气、水同样有运移过程存在。在油、气田的开发开采实践中,可以看到油、气从地层中流到井内的事实,而且可以看到同一油藏内,相距一定距离的井,在生产过程中,产量互有干扰的现象。这一切事实都说明,在地壳内,石油和天然气是能够运移的。人们将整个运移过程按时间顺序划分为初次运移和二次运移两个阶段:在生油层中由固体有机颗粒(干酪根)裂解产生的油、气混合物,由于油、气的体积增大产生的压力和裂隙,使混合油、气

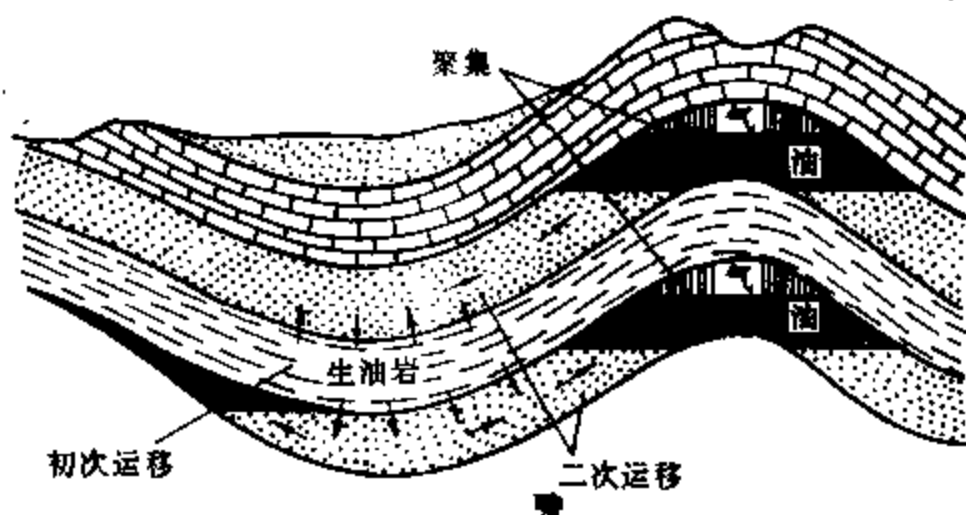


图 2-2-8 原油的初次运移和二次运移

从生油岩通过裂隙向外排出并从生油层驱出进入渗透性更强、孔隙性更高的储油层的过程叫初次运移；油、气进入储油层后的一切运移称二次运移。驱使油、气二次运移的主要动力是浮力、水动力和毛细管力。石油的初次和二次运移及油、气藏的形成见图 2-2-8。

石油在运移过程中，会和储油层中的物质发生相应变化。在运移中吸附性小的组分首先和较快地运移，使石油中组分变轻，杂原子化合物的含量降低。石油进入储油层后，在相应的环境中受到各种地球化学作用的影响，使其组成和性质发生次生改造。造成储层中石油次生改造的地球化学作用有热催化转化作用、氧化作用和生物降解作用、硫化作用和脱沥青作用。

1. 热催化转化作用 在储层中石油和天然气中的烃类处在更高温度的地热系统中，于是向着分子结构更稳定的方向继续演化，最终形成在该温度、压力下最稳定的混合物。演化的实质仍然是氢元素的重新分配，即一方面使油变轻，另一方面缩聚形成沥青质、油焦质。

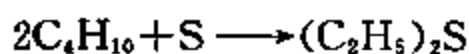
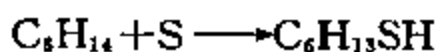
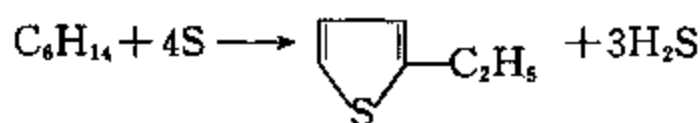
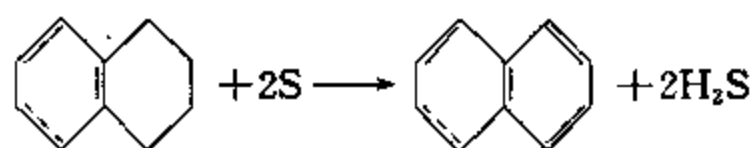
2. 氧化作用和生物降解作用 氧化作用是由于储层上升，圈闭开启，由游离氧或由硫酸盐等含氧化合物中的结合氧引起的。游离氧作用的范围是有限的，对石油成分影响较大的是结合氧的氧化作用。地下水或围岩中的硫酸盐，在硫酸盐还原细菌的作用下可以将烃类直接氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。氧化作用的结果是将环烷烃氧化成环烷酸、醇；芳香烃氧化成酚、芳香酸，烷烃氧化成脂肪族醇、酮、酸等；使石油中胶质、沥青质增加，石油质量变差。

在地层中的任何氧化作用都离不开微生物作用。根据大量的研究资料可知，烃类被微生物降解大致按如下的顺序由易至难：正构烷烃、异构烷烃、类异戊二烯烷烃、少环环烷烃、芳香烃及多环芳香烃。一般来讲，甾、萜类化合物比较稳定。

生物降解和氧化作用的综合效应是形成密度大 ( $0.93 \sim 1.06 \text{g/cm}^3$ )、粘度高 ( $10 \sim 10000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ) 的重质原油。重质原油中烃类的含量较少，尤其是缺少正构烷烃，其含量常小于 5%。芳烃和噻吩衍生物的含量可高达 25%~35%，胶状沥青状物质含量从 25% 至 70% 不等。强烈的次生改造可以使原油转化为天然沥青。

世界上有着数量可观的重质原油和沥青矿藏。我国的不少油区也有这类重质原油资源。

3. 硫化作用 石油含硫量的高低，不仅与生油母质有关，更重要的是与石油的次生硫化作用有关。在硫酸盐还原细菌作用下，硫酸盐可以氧化烃类，而自身还原形成  $\text{H}_2\text{S}$  和 S。元素硫与烃反应形成烷基噻吩、硫醇和硫醚从而降低了烃类含量，增加了石油中的硫化物。硫酸盐还可以将甲烷氧化成  $\text{CO}_2$ ，这是造成某些天然气藏破坏的原因。



在自然条件下，氧化作用、生物降解作用和硫化作用是密切相联系的。

#### 4. 脱沥青作用

当油藏中含有大量  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  轻烃时，它们溶解于石油中，使石油中沥青质沉淀出来。脱沥青的结果会使石油密度下降，轻质组分增加，重质组分减少。

由此可见，石油的化学组成和性质是多种因素综合作用的结果。除了原始有机质及其成熟



度以外,石油的运移,尤其在储层中受到的次生改造也会大大影响石油的性质。这种改造可以归纳为两种性质不同、方向相反的过程。其一是石油的热催化转化、脱沥青使石油的相对密度变小,轻质组分增加,饱和烃尤其是正构烷烃含量升高;其二是石油的氧化、生物降解作用使石油相对密度变大,粘度提高,胶状沥青状物质含量增加致使原油质量变差。

### 第三节 石油中各族烃类的形成

前面已经介绍过,沉积有机质演化第一阶段的产物主要是干酪根,它约占总有机质的90%,它由蛋白质、碳水化合物、木质素以及类脂化合物中不稳定分子的分解和缩聚面形成,其余约10%是生物体中的原生烃及有关的类脂化合物,总称沥青,它们直接来源于动植物和微生物。可见烃类的第一个来源乃是生物体中的原生烃;第二个来源乃是由类脂化合物中的醇类、醛类和羧酸类以及环状萜烯类经微生物改造转化而来;第三个来源显然由干酪根经受热裂解或催化裂解时产生。影响石油中烃类组成的因素很多,诸如沉积物中原始有机物质的特殊性、原始有机物质在沉积物中腐烂时的地球化学环境、干酪根在形成石油时热转化或催化转化的深度、石油在形成矿床以及在长期的地质年代储存中的次生改造等。上述诸影响因素中,不能轻易指出哪个是主要因素。

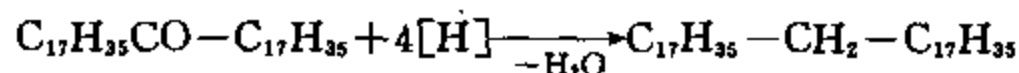
#### 一、正构烷烃的形成

一部分正构烷烃来源于活的生物体以及脂肪酸、蜡等类脂化合物。在自然界中活的生物体中含有微量的正构烷烃,生物合成的正构烷烃具有明显的奇碳优势。在陆生高等植物中的正构烷烃碳链较长,碳数在 $C_{23} \sim C_{35}$ ,其中 $C_{27}$ 、 $C_{29}$ 和 $C_{31}$ 占优势;在海生浮游植物和藻类中的正构烷烃碳链较短,其碳数在 $C_{15} \sim C_{21}$ ,其中 $C_{15}$ 、 $C_{17}$ 占优势。细菌体内的正构烷烃碳数在 $C_{10} \sim C_{20}$ ,奇碳优势不明显。随着沉积物埋藏深度的增加,正构烷烃的这种天然特征趋于消失。

有些正构烷烃乃是由沉积物中的脂肪醇、脂肪醛、脂肪酸类经生物化学发酵而形成。

大部分的烷烃乃是在生油主带、在较高温度下( $100 \sim 150^\circ\text{C}$ )、由高分子一元脂肪酸脱羧基而产生,所产生的烃类比原始酸少一个碳原子。由于在自然界广泛存在着偶碳原子数的脂肪酸,例如油酸 $C_{18}H_{34}O_2$ 、硬脂酸 $C_{18}H_{36}O_2$ ,这样,所生成的正构烷烃亦具有奇碳优势,在上述情况下即生成 $C_{17}H_{34}$ 。

正构烷烃形成的另一个途径,是高级脂肪酸能转化成具有两倍碳链的脂肪酮,而酮随之还原成烃类。有的学者曾进行了硬脂酮和棕榈酮的转化实验,以白土为催化剂,无外来氢,只靠系统中反应物的氢分配,反应如下式所示:



在 $200^\circ\text{C}$ 下,正构烷烃的产率约30%,而35碳烃的产率为27%。

#### 二、异构烷烃的形成

异构烃来源之一是生物合成,与正构烷烃共生,这些异构烃的主要特点是甲基取代基在2-碳和3-碳位上,即2-甲基烷烃和3-甲基烷烃;在高等植物的蜡、海生植物和细菌的类脂物以及动物的毛中都发现有此类异构烷烃。

在海洋有机物和细菌的类脂化合物中也含有异构脂肪酸,它们也可能是异构烃的前身。

如第一章第二节中所述,石油中还有一类具有规则甲基支链的饱和烃称类异戊二烯烷烃,现已检测出  $C_9 \sim C_{25}$  系列,根据最新资料,其同系物可高达  $C_{40} \sim C_{48}$ 。其中含量最多,分布最广的便是姥鲛烷( $i-C_{19}$ )和植烷( $i-C_{20}$ ),此外降姥鲛烷( $i-C_{18}$ )、异十六烷( $i-C_{16}$ )和法呢烷( $i-C_{15}$ )也是十分常见的。异戊二烯结构是生物体中萜类化合物的基础,有一些类异戊二烯烷烃直接由生物合成,但大部分则由具有异戊二烯结构的含氧衍生物(醇、醛、酮、酸、酯)转化而来。植醇是碳数 $\leq 20$ 的类异戊二烯烷烃的主要来源。高等植物中的叶绿素、藻菌中的藻菌素在微生物作用下都会分解游离出植醇,植醇进一步转化可以形成植烷和姥鲛烷。类异戊二烯烷烃还有一个重要来源,就是古细菌的细胞膜。

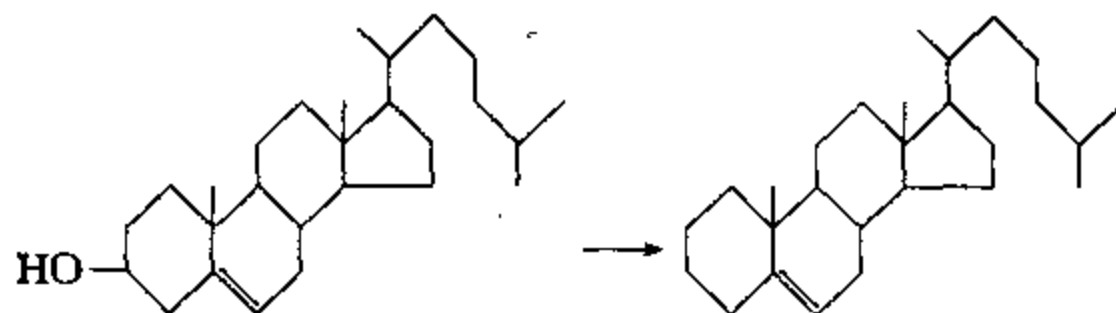
石油中大部分异构烷烃形成于生油主带,由于酪根中脂族结构热分解产生,此时既生成饱和烃,也生成不饱和烃。生成的烷烃经催化作用的一系列转化产生异构烷烃。异构烷烃也可能由甾族结构烃类的烷基侧链断裂产生。

### 三、环烷烃的形成

有些环烷烃是由生物体直接合成,例如单环的柠檬烯 。但更重要的是来源于生物体

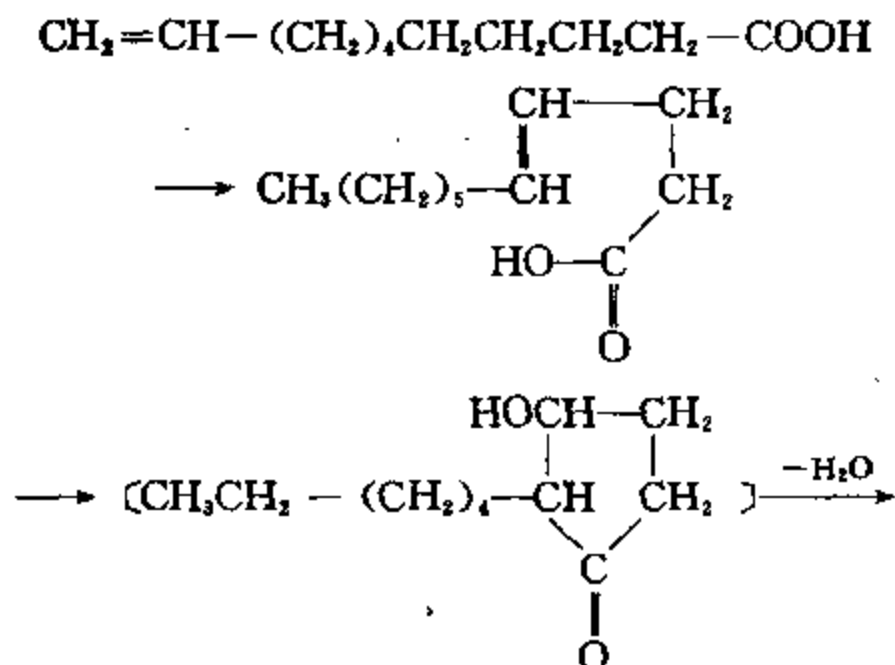
中各种环状萜的衍生物。生物体中的甾、萜类化合物经脱去含氧官能团和氢的岐化反应形成的环烷烃,几乎完全保存了原始的分子结构,由此形成的各种环烷烃(如具有四个环的甾烷系列和具有五个环的藿烷系列)属生物标志化合物。

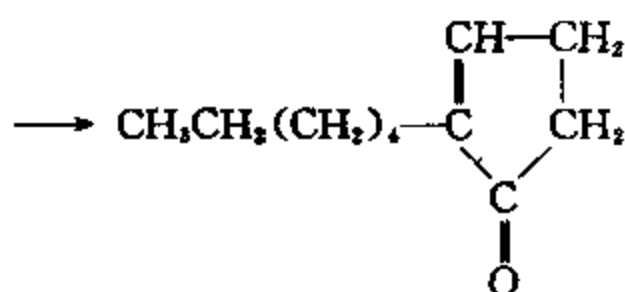
自胆固醇形成胆甾烷的例子如下式所示:



按同样的方式自生物体中的甾、萜化合物形成了其它的环境烃。

环境烃另一个从数量上更多的来源是由不饱和脂肪酸脱水、环化形成,如下式所示:





环烯酮进一步转化即得环烷烃。

有人在实验室用油酸在硅酸铝催化剂存在下加热到 200℃, 此时在产物中得到从 C<sub>5</sub> 到 C<sub>10</sub> 的各族烃类(烷烃、环烷烃和芳香烃), 所形成的环烷烃是五员和六员环, 也有双环和三环的环烷烃。

#### 四、芳香烃的形成

在活的生物体中几乎不含游离的芳香烃。石油中的芳香烃大多和甾、萜类化合物有关, 它们可以形成于有机质演化的不同阶段。沉积物形成最初阶段, 由于细菌的作用, 可以使生物体中的环状物质如类胡萝卜素、维生素 E、维生素 K 芳构化形成芳香烃和环烷芳香烃。

不饱和脂肪酸在粘土催化剂存在下催化转化形成的环状酮, 进一步脱水转化成芳香烃或环烷芳香烃。

芳香烃主要由干酪根在较高温度带裂解时由脂链环化与脱氢反应所产生。

综上所述石油中各族烃类由生物体带来的仅是有限的一小部分, 大部分是由于干酪根中的脂肪结构在生油主带经热裂解或催化裂解等转化形成。

### 第四节 天然气的成因

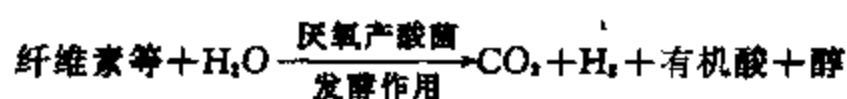
从广义讲, 自然界存在的一切气体均可称为天然气。从狭义上说, 天然气是指沉积有机质演化生成的可燃气体, 如第一章中所述, 这类气体以气态烃为主, 同时含有一定量的非烃气体如二氧化碳、硫化氢和少量的稀有气体等。我们这里介绍的是狭义的天然气的成因。

与生油过程相比, 生气过程以多成因、多来源和多阶段为特色。所谓多成因就是既有有机成因又有无机成因, 既可是微生物生物化学作用产物, 又可是催化裂解和热裂解作用的产物。多来源是指成气的原始物质比成油的有机质更加多样化, 分散在沉积岩中的腐泥型、腐殖型干酪根和集中的腐殖型干酪根——煤都可生成天然气。多阶段是指天然气的生成贯穿于干酪根的未成熟阶段、成熟阶段直至过熟阶段的始终, 而石油烃的形成只局限在成熟阶段。由于天然气更易移动, 难于保存, 给研究带来了一些困难。按天然气的不同成因, 可将它分为以下几类: 即生物成因气、油型气和煤型气。

#### 一、生物成因气

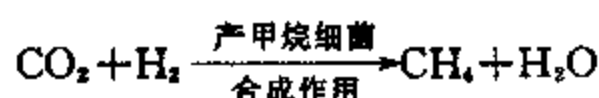
生物成因气, 指沉积有机质在浅层生物化学作用带内, 经微生物的发酵和合成作用形成的天然气。这种气体出现在埋藏浅、时代新和演化程度低的岩层中, 以含甲烷气为主。腐殖型干酪根在此阶段形成的生物气比腐泥型多。生物成因气形成的前提是丰富的有机质和强还原环境。甲烷气的形成一般可以分为两个阶段:

首先是产酸阶段:



这些酸和醇也可以在产氢细菌作用下继续转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 。

然后是产甲烷阶段：



产甲烷细菌也能使甲酸、乙酸和甲醇直接分解形成  $\text{CH}_4$ 。

生物成因气的化学组成几乎全是  $\text{CH}_4$ ，其含量一般大于 98%，重烃含量很少，一般小于 1%，其它是少量的  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。因此，生物成因气的干燥系数 ( $C_1/C_2^+$ ) 一般在数百到数千以上，为典型的干气。

我国长江、钱塘江下游第四纪沉积物中天然气及柴达木盆地东部第四纪气田均属生物成因气。世界上许多国家都发现了生物成因气藏，如美国、俄罗斯、加拿大、法国、意大利、日本等，据资料估计生物成因气的储量为  $17 \times 10^{12} \text{m}^3$ ，占世界天然气探明储量的 20% 以上，其中俄罗斯发现的生物成因气最多，占俄罗斯天然气总储量的 50% 左右。

## 二、油型气

油型气是指干酪根成熟阶段与石油一起形成的石油伴生气(湿气)、凝析气以及干酪根过熟阶段由它和液态烃裂解形成的裂解气。

不同类型的干酪根生气能力也不同。腐泥型干酪根富含长链脂肪结构，裂解时形成液态烃和湿气，提供了主要的重烃气和部分甲烷气，腐殖型干酪根富含芳香结构和含氧基团，其上带有短脂肪链，裂解时主要形成  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和少量的重烃气。

研究不同阶段形成的天然气成分特征时，常常采用的参数为干燥系数  $C_1/C_2^+$ ，美国、加拿大和澳大利亚 475 个油气藏干燥系数与深度的关系如图 2-4-1 所示。

从图可见从干酪根未成熟阶段到成熟阶段中期，其干燥系数逐渐下降；从成熟阶段到过熟阶段，干燥系数随之增加。

## 三、煤型气

煤型气是指煤系地层中的煤和分散干酪根在煤化作用过程中形成的天然气。煤层能生气，早已为煤田开采过程中经常出现的大量可燃气涌出所证实。

煤型气是一种多成分的混合气，其中烃类气体以甲烷为主，重烃含量少，一般为干气。但也可能有湿气，甚至凝析气。

煤系气中常具有较高的汞丰度，这是由于腐殖型有机质对于汞有较大的吸附能力。平均含汞量一般为  $700 \text{ng/m}^3$ 。

煤型气可以形成特大的气田。据统计世界上已发现的 26 个大气田中有 16 个属煤型气田，

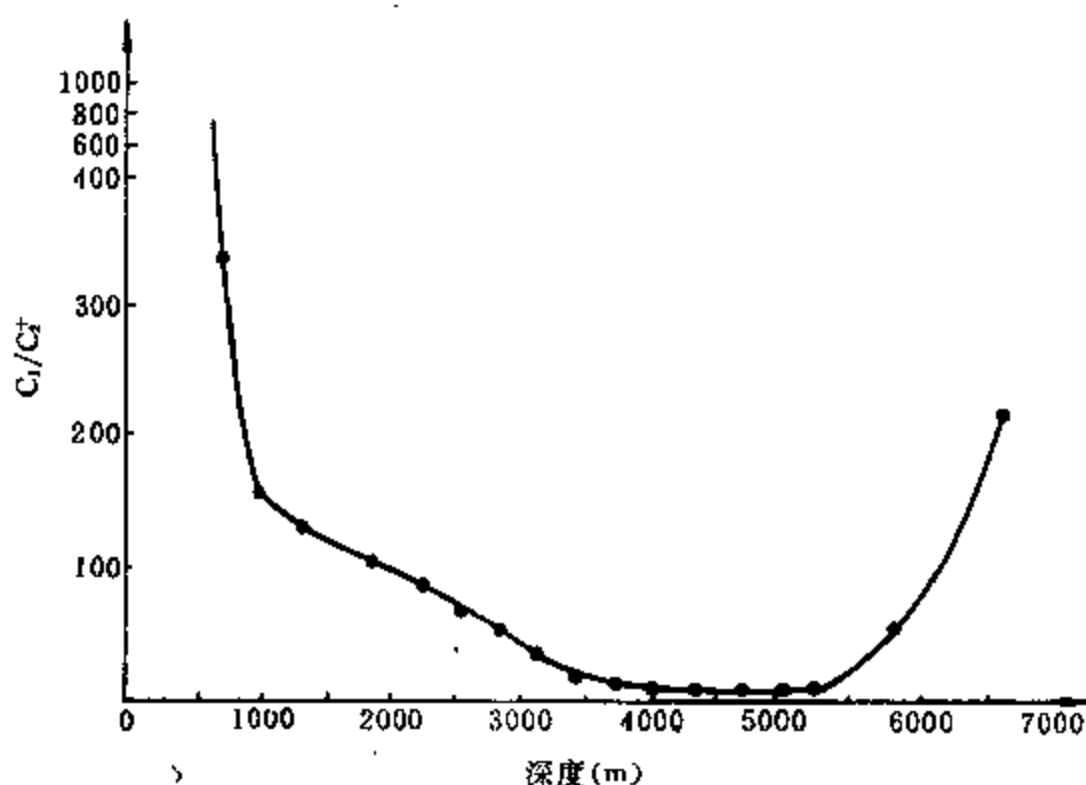


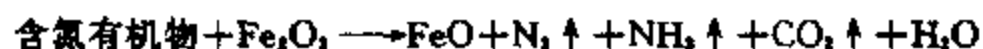
图 2-4-1 美国、加拿大、澳大利亚油气田的  $C_1/C_2^+$  平均值与深度的关系

这 16 个大气田的最终可探储量占 26 个大气田的 72.2%。煤型气也已逐渐成为我国重要的能源资源。

#### 四、非烃气体的成因

1. 氮气 在天然气藏中,氮是除甲烷外最常见的成分,它的含量变化大,一般不超过 10%,但也有含氮 80~90%的气藏。

气藏中的氮大部分来自有机质的分解,含蛋白质的有机物在细菌作用下分解形成  $\text{NH}_3$ , 随即被粘土矿物或煤层吸附,成溶于水。随温度升高吸附的  $\text{NH}_3$  逐渐释出,并被氧化铁或水中的游离氢氧化成氮,这个作用可用下面反应式表示:



还有一部分氮来自有机氮化物的高温分解。世界上一些含氮高的天然气藏,可能是以无机成因为主的混合成因气。

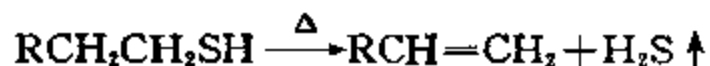
2. 二氧化碳 在天然气藏中,  $\text{CO}_2$  含量通常低于 4%。但在个别情况下,也有  $\text{CO}_2$  高于 80%的气藏。天然气中  $\text{CO}_2$  的成因可分为有机成因和无机成因两类。

(1)有机成因 是由有机质演化过程中含氧官能团的裂解形成。尤其是腐殖型干酪根,含氧官能团丰富,是有机成因  $\text{CO}_2$  的主要提供者。此外,有机质或烃类被细菌作用时也可氧化成  $\text{CO}_2$ 。

(2)无机成因 无机成因的  $\text{CO}_2$  主要来自碳酸盐的热分解和火山活动。

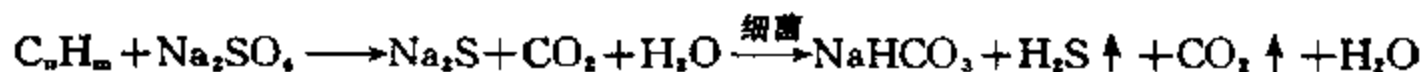
3. 硫化氢  $\text{H}_2\text{S}$  是有强腐蚀性的毒性气体,是天然气中常见组分,一般含量低,不超过 2~5%,但也发现有少数  $\text{H}_2\text{S}$  含量很高的气藏,这种气藏往往分布在碳酸盐岩中。储层中的  $\text{H}_2\text{S}$  主要是由于干酪根和石油中的有机硫化物的高温分解以及地层水或围岩中硫酸盐被烃类热催化还原而形成。

(1)有机硫化物的高温分解 一般在较高温度下( $>100^\circ\text{C}$ )由于 C-S、S-S 键的断裂而形成  $\text{H}_2\text{S}$ 。例如硫醇的热分解:

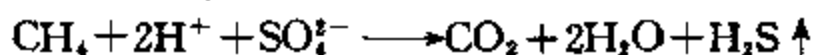
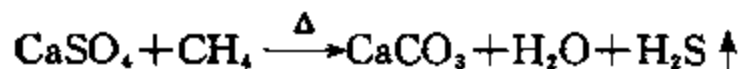


(2)硫酸盐的还原作用

硫酸盐被石油烃类的还原作用,在细菌参与下,反应进行得很快。



硫酸盐在较高温度下也可被烃类还原面形成较多的  $\text{H}_2\text{S}$ ,甚至可导致甲烷气藏的破坏。



4. 氢气  $\text{H}_2$  也是一些天然气中常见的组分,它们的含量很少超过 3%。氢气的来源主要是由于有机质的热分解或生物因素作用下转化所产生。

5. 氦气 氦在天然气中含量很少,是稀有气体之一。它不与其它元素反应,故又称惰性气体。

在自然界中无纯氦气气藏,都是与其它气体相伴生的。含氦的天然气是氦的主要来源。据统计,约 80%的天然气藏中氦的含量为 0.01~0.2%。氦气都是无机成因而来的。

#### 主要参考文献

1. 潘钟祥主编,石油地质学,地质出版社,1986。

2. 曹国寿、徐梦虹主编,石油地球化学,石油工业出版社,1990.
3. 王启军、陈建渝编著,油气地球化学,中国地质大学出版社,1988.
4. 陈作全主编,石油地质简明教程,地质出版社,1987.
5. Tissot, B. P., Welte, D. H., Petroleum Formation and Occurrence, 2nd ed, Springer — Verlag, Berlin, 1984.
6. Hunt, J. M., Petroleum Geochemistry and Geology, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1979.
7. Durand, B., Kerogen — insoluble organic matter from sedimentary Rocks, Edition Technip, Paris, 1980.
8. Проскуряков, В. А., Дробкин, А. Е., Химия Нефти и газа, 2-изд., Ленинград, «Химия», 1989.

## 第三章 石油及油品的物理性质

### 第一节 馏程、实沸点蒸馏曲线和平衡气化曲线

前已述及,石油及其产品是许多分子大小不同的烃类和非烃类化合物的混合物,所以它们的沸点不象单体化合物那样是个恒定的值,而是随着其气化的过程在一定范围内逐步升高的。这个沸点范围也称为沸程,其变化过程更确切地可用蒸馏曲线来表示。但应指出,石油及其产品的沸点范围及蒸馏曲线是随所用的蒸馏设备、条件和方法的不同而不同的,在实验室中常用的蒸馏方法主要有三种,即馏程测定、实沸点蒸馏和平衡气化,现分述如下。

#### 一、馏程测定

馏程测定是一种在图 3-1-1 所示的标准设备中,按照 GB6536-86 规定的方法进行的简单蒸馏。国外将此类方法称为 ASTM (American Society for Testing Material, 美国材料试验学会) 蒸馏或恩氏 (Engler) 蒸馏。由于这种蒸馏属于渐次气化,基本不具有精馏作用,随着温度的逐渐升高,不断气化和馏出的是组成范围较宽的混合物。因而馏程只是概略地表示该油品的沸点范围和一般蒸发性能,同时只有严格按照所规定的条件进行测定,其结果才有意义,才能相互进行比较。

其测定过程是,将 100 毫升(20℃下)油品放入标准的蒸馏瓶中按规定的速度进行加热,其馏出第一滴冷凝液时的气相温度称为初馏点。随后,其温度逐渐升高而不断地馏出,依次记下馏出液达 10 毫升、20 毫升直至 90 毫升时的气相温度,称为 10%、20%……90% 馏出温度。当气相温度升高到一定数值后,它就不再上升反而回落,这个最高的气相温度称为干点(或终馏点)。有时也可根据产品规格要求,以 98% 或 97.5% 时的馏出温度来表示终馏温度。在大多数液体燃料规格中,只要求测定具有代表性的 10%、50% 和 90% 的馏出温度及干点。

根据馏程测定的数据,以气相馏出温度为纵坐标,以馏出体积百分数为横坐标作图,即可得到该油品的蒸馏曲线。图 3-1-2 为大庆原油中汽油、喷气燃料及轻柴油馏分的蒸馏曲线。由图可见,这些曲线的形状是相似的,其中,10% 到 90% 这一段很接近于直线。因此,往往可以用蒸馏曲线的 10% 到 90% 之间的斜率(℃/%)来表示该油品沸程的宽窄,具体计算如下式:

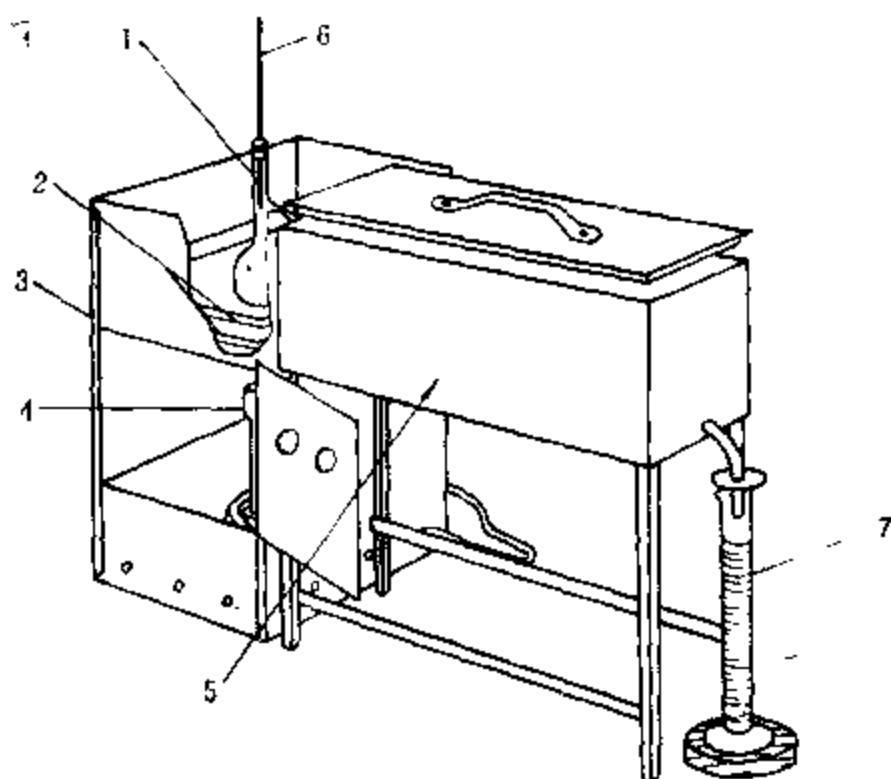


图 3-1-1 石油产品馏程测定器

1—蒸馏烧瓶;2—石棉板;3—罩;4—喷灯;  
5—冷浴;6—温度计;7—量筒

$$\text{斜率} = \frac{90\% \text{ 馏出温度} - 10\% \text{ 馏出温度}}{90 - 10}$$

此斜率越小,表示其沸程越窄。

在求定油品的各种物理参数时,为简化起见,常用平均沸点来表征其气化性能。油品平均沸点的定义有下列五种:

1. 体积平均沸点  $t_v$  (°C)

$t_v$  是由馏程测定的 10%、30%、50%、70%、90% 这五个馏出温度计算得到。

$$t_v = \frac{t_{10} + t_{30} + t_{50} + t_{70} + t_{90}}{5}$$

2. 质量平均沸点  $t_w$  (°C)

$$t_w = \sum_{i=1}^n w_i t_i$$

3. 立方平均沸点  $T_m$  (K)

$$T_m = \left( \sum_{i=1}^n v_i T_i^{1/3} \right)^3$$

4. 实分子平均沸点  $t_m$  (°C)

$$t_m = \sum_{i=1}^n x_i t_i$$

5. 中平均沸点  $t_{ms}$  (°C)

$$t_{ms} = \frac{t_m + t_{cu}}{2}$$

各式中的  $w_i, v_i, x_i$  相应表示组分  $i$  的质量分率、体积分率和摩尔分率;  $t_i, T_i$  表示组分  $i$  常压下的沸点 (°C) 和沸点 (K)。

上述各种平均沸点中,仅有体积平均沸点可由油品馏程测定数据直接算得,其它几种平均沸点只能借助体积平均沸点与蒸馏曲线斜率由有关图表(图 3-1-3)中查得。这几种平均沸点各有其相应的应用场合,不能混淆,当涉及沸点时须注意所指的是何种平均沸点。

## 二、实沸点蒸馏

实沸点蒸馏 (True-Boiling-Point Distillation, 简称 TBP) 又称真沸点蒸馏,是一种评价原油的蒸馏方法。与测定馏程的方法不同,它是用带有一个相当于理论板数为 14~18 的填充精馏柱的蒸馏装置(见图 3-1-4),在回流比为 5:1 条件下进行蒸馏的,因此可以对轻重馏分进行比较好的分馏。当然,所谓实沸点(或真沸点)是相对而言的,对于原油这样复杂的混合物,用这种方法还不能得到其中单体化合物的真实沸点,而是一条连续的实沸点蒸馏曲线。

为了保证油样在蒸馏过程中不发生分解,蒸馏釜的液相温度不能超过 350°C,为此实沸点蒸馏是分三段进行的。第一段是常压蒸馏,切取从初馏点到 200°C 的各个馏分(馏分宽度视需要而定);第二段是残压为 1.33kPa 左右的减压蒸馏,切取 200°C 到 395°C 的各个馏分;第三段是在残压 0.27kPa 下,不用精馏柱的减压蒸馏(通常称为克氏蒸馏),切取从 395°C 到约 500°C 的各个馏分,釜底的残液为约 500°C 以上的减压渣油。每段蒸馏之间需要降温,第二段和第三

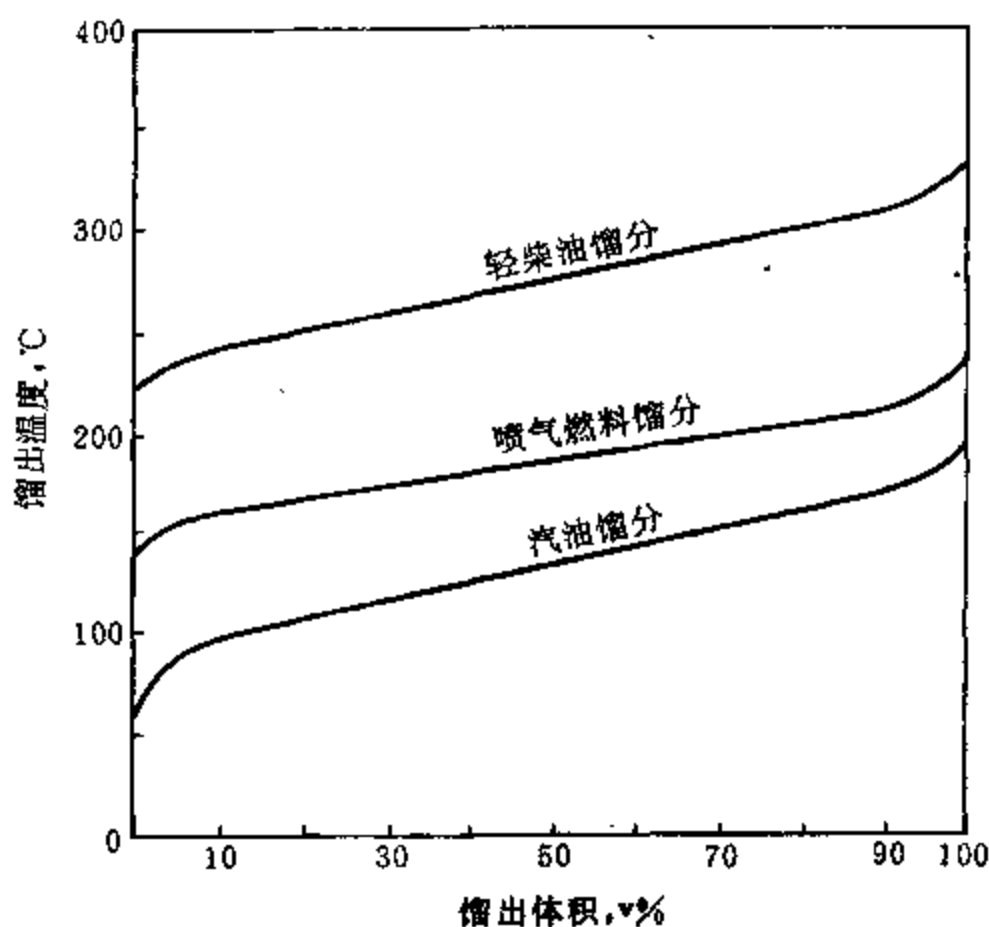


图 3-1-2 大庆原油中汽油、喷气燃料及轻柴油馏分的馏程



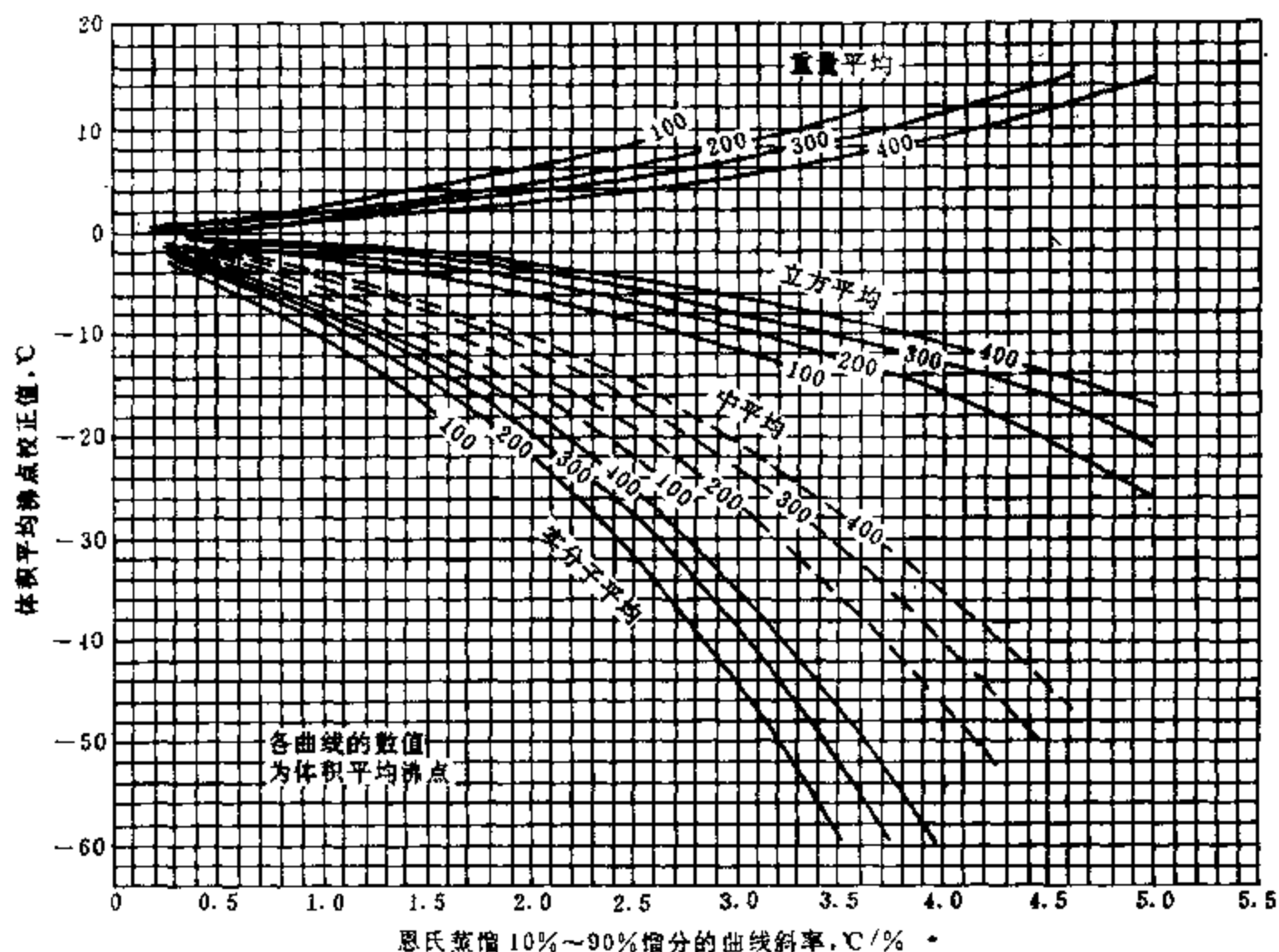


图 3-1-3 平均沸点温度校正图

段之间还需冲洗精馏柱以回收其中的残留液。

将蒸馏过程中气相的馏出温度与相应的馏出物的累计质量收率(m%)作图即可得到实沸点蒸馏曲线。不言而喻,在减压蒸馏下测得的馏出温度均需换算为相应的常压下的馏出温度,这可以用查图法求得。图 3-1-5 是一种烃类减压下沸点与常压下沸点关系图。

各种原油由于其馏分组成不同,其实沸点蒸馏曲线也是不一样的。例如从图 3-1-6 中大庆、胜利、中原三种原油的实沸点蒸馏曲线即可以很明显地看出,就 $<200^{\circ}\text{C}$ 的馏分而言,其中中原原油中的最多,为 19.40%,而胜利原油中的最少,为 7.6%,大庆原油中的居中,为 11.5%。

### 三、平衡气化

平衡气化,也称一次气化或平衡蒸馏,这是指油品在一定的压力和温度下保持气液两相处于平衡状态下进行分离。对一种油品而言,当压力和温度固定时,其相应的气化率也是一个定值。在恒压下,温度升高时,其气化率也增大。这样便可得到表示在该压力下气化率与温度之间关系的曲线,即平衡气化曲线。平衡气化曲线的初馏点,即 0%的馏出温度,为该油品的泡点;而其终馏点,即 100%的馏出温度,为其露点。平衡气化曲线是油品蒸馏装置设计的基本依据之一,因为用实验方法求取比较麻烦,所以一般可从其馏程或实沸点蒸馏曲线关联而得。

这三种蒸馏各有其用途,对于同一种油样的三种蒸馏曲线是不一样的。图 3-1-7 为同一油样经三种蒸馏所得的气相馏出温度曲线。图 3-1-8 为其相应的液相温度曲线。

从气相馏出曲线可以看出,就曲线的斜率而言,平衡气化的最平缓,实沸点蒸馏的最陡,馏程测定介于两者之间。这说明实沸点蒸馏的分离精确度最高,馏程测定的次之,而平衡气化的

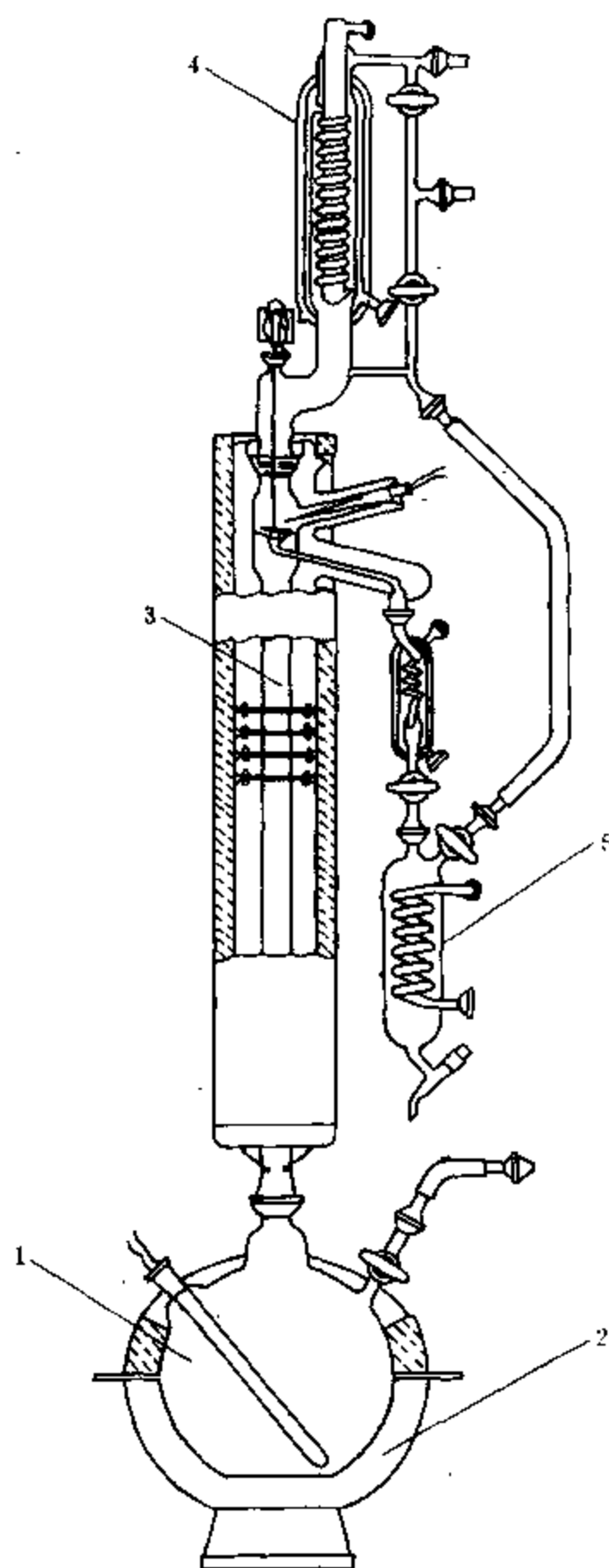


图 3-1-4 实沸点蒸馏装置

1—蒸馏釜；2—加热炉；3—精馏柱；4—回流头；5—接受器

最差。这是由于实沸点蒸馏是经过精馏的，馏程测定基本是渐次气化，而平衡气化仅为一次气化所致。同时还可以看出，对于同一油样，初馏点以实沸点蒸馏的为最低，其终馏点则最高，而在 50% 馏出温度处三条蒸馏曲线上的温度差别不大，所以一般可以用馏程测定的 50% 馏出温度大体表示该油品的平均气化性能。由图 3-1-8 即可看出，为了获得相同的气化率，实沸点蒸馏达到的液相温度最高，馏程测定的次之，而平衡气化的则最低。其原因是，实沸点蒸馏是精馏过程，精馏柱顶的气相馏出温度与蒸馏釜中的液相温度的差可达数十度至上百度；馏程测定由于蒸馏瓶颈散热产生少量回流，多少有一些精馏作用，因而造成气相馏出温度与液相温度之间有几度至几十度的温差；至于平衡气化时，则气相温度和液相温度是一样的。

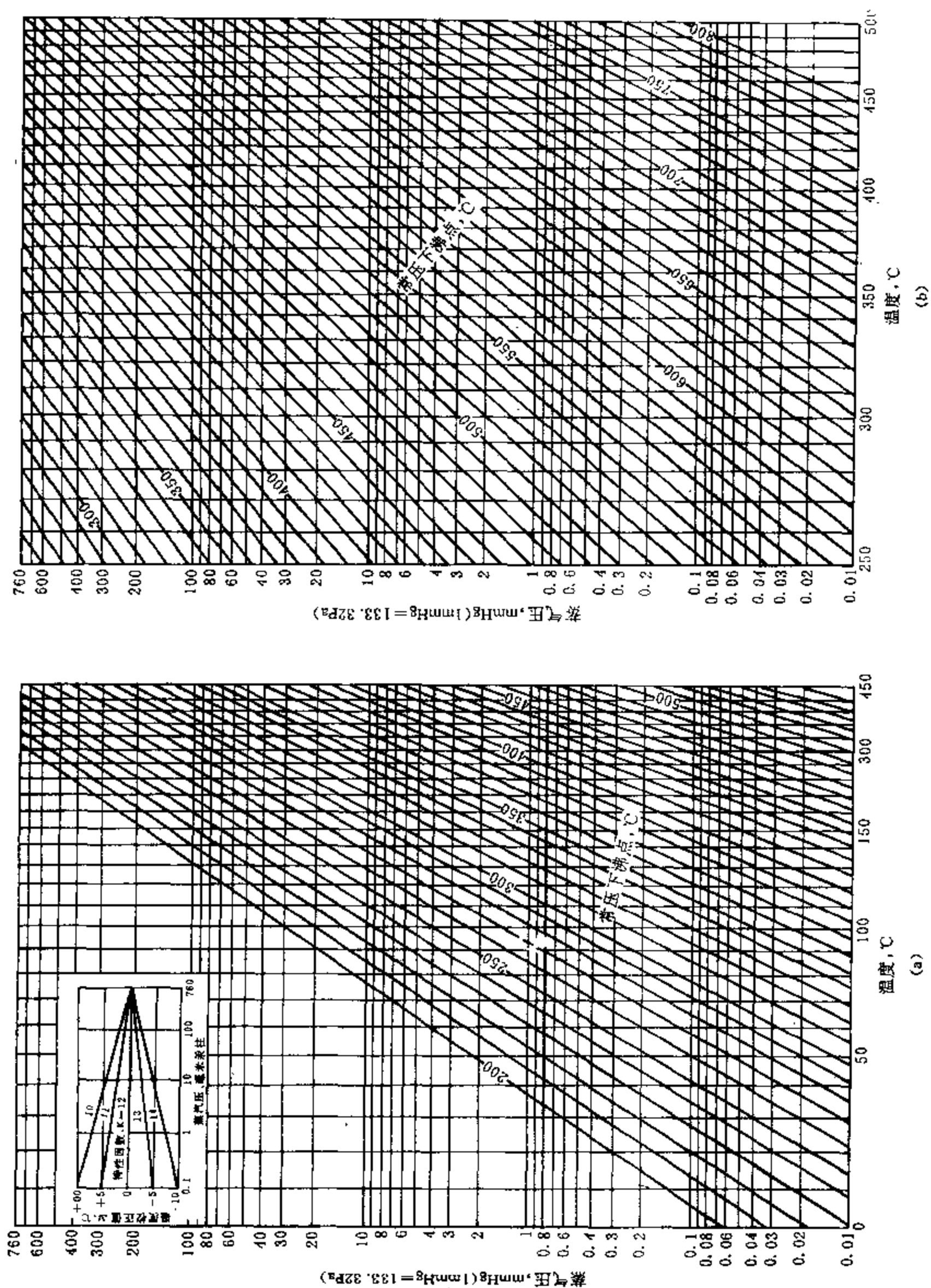


图 3-1-5 烃类减压下沸点与常压下沸点关系图

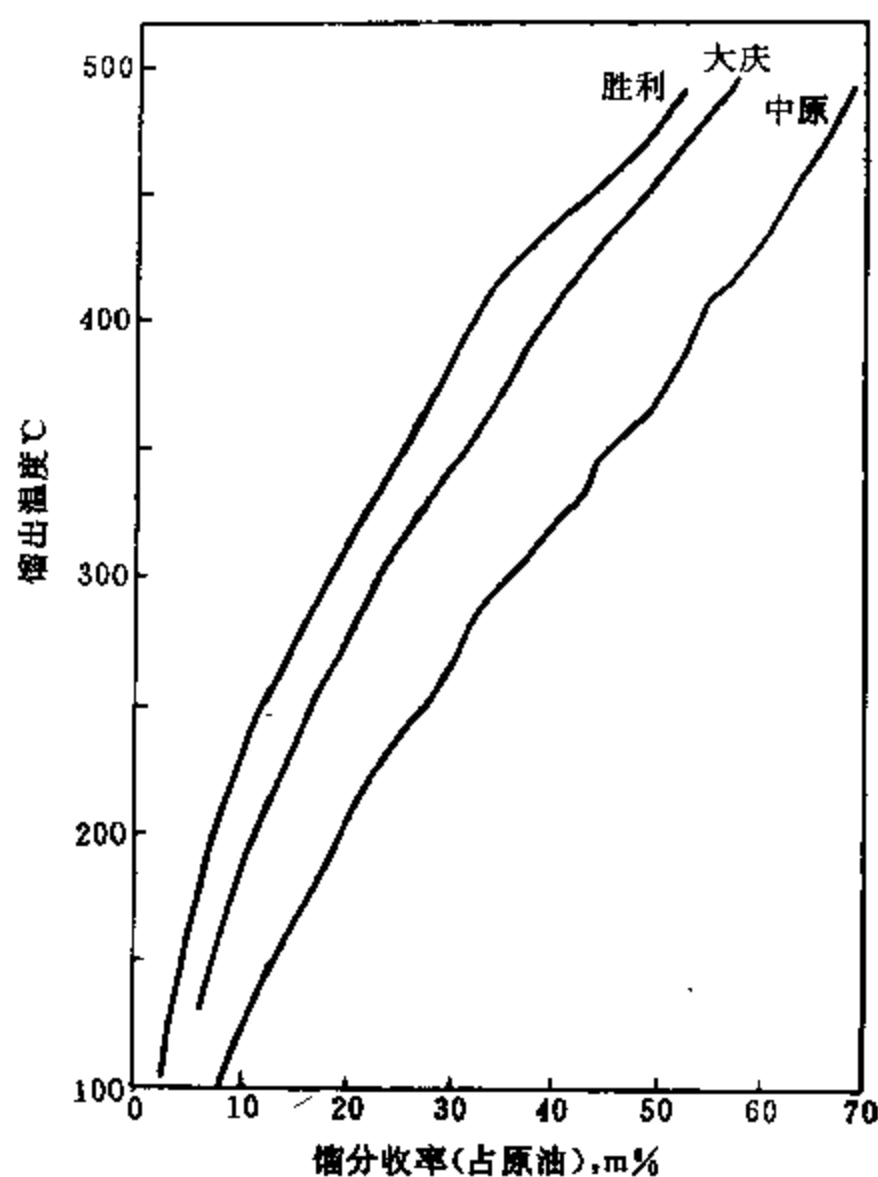


图 3-1-6 原油实沸点蒸馏曲线

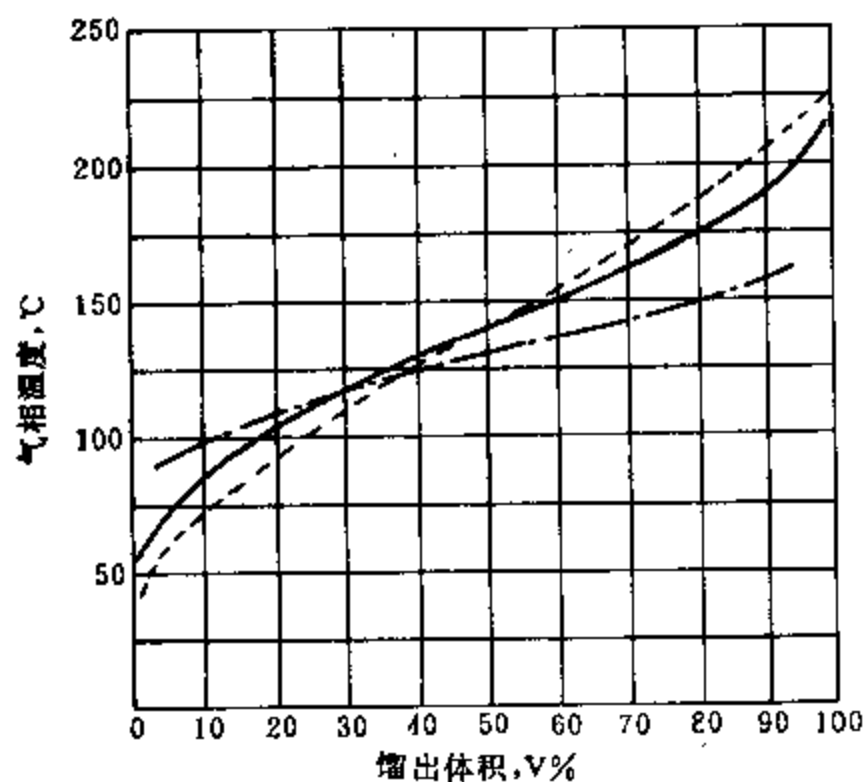


图 3-1-7 三种蒸馏方式的气相温度曲线;  
---实沸点蒸馏, —馏程, -·-平衡气化

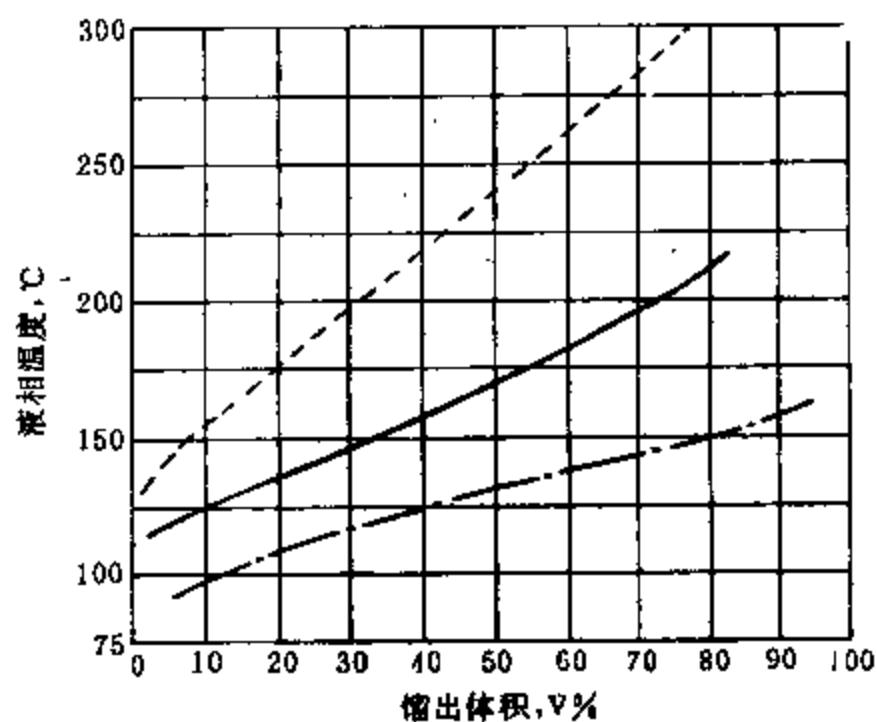


图 3-1-8 三种蒸馏方式的液相温度曲线  
(样品同图 3-1-7)  
---实沸点蒸馏, —馏程, -·-平衡气化

## 第二节 平均分子量

在进行炼油设备设计计算、关联石油物性及研究石油的化学组成时,分子量是必不可少的原始数据。由于石油及其产品都是复杂的混合物,而所含化合物的分子量是各不相同的,其范围往往又很宽,所以对它们只能用平均分子量来加以表征。

## 一、平均分子量的定义

对于石油及其产品这种不均一的多分散体系,用不同的统计方法可以得到不同定义的平均分子量,下面介绍两种对石油常用的平均分子量——数均分子量和重均分子量。

### 1. 数均分子量 $M_n$

数均分子量是应用最广泛的一种平均分子量,它是依据溶液的依数性来进行测定的。它的定义是,体系中具有各种分子量的分子的摩尔分率与其相应的分子量的乘积的总和,也就是体系的质量(g)除以其中所含各类分子的摩尔数总和的商,具体可由下式表达:

$$M_n = \sum n_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i}$$

式中  $n_i$  ——  $i$  组分的摩尔分率;

$M_i$  ——  $i$  组分的分子量;

$N_i$  ——  $i$  组分的摩尔数;

$W_i$  ——  $i$  组分的质量。

### 2. 重均分子量 $M_w$

重均分子量在石油上用的较少,它是用光散射等方法测定的。其定义是体系中具有各种分子量的分子的质量分率与其相应的分子量的乘积的总和,具体可表示如下:

$$M_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

式中  $w_i$  ——  $i$  组分的质量分率。

除上述两种平均分子量外,尚有粘均分子量( $M_v$ )及Z均分子量( $M_z$ )。粘均分子量是用粘度法测得的,它应用于高分子溶液体系;Z均分子量则是用超级离心沉淀法测得的,现很少应用。

应当指出,对于同一个混合体系, $M_n$ 与 $M_w$ 是不相等的。这是由于混合物中低分子量部分对 $M_n$ 的影响较大,而 $M_w$ 则主要受其中高分子量部分的影响。这样,对于同一体系,一般来说是 $M_w > M_n$ ,而 $M_w/M_n$ 的比值(即多分散系数)的大小可以表征该体系的多分散程度,也就是说,当体系中分子量的范围越宽时,其 $M_w/M_n$ 比值也就越大。

## 二、数均分子量的测定方法

数均分子量的测定方法都是依据溶液的依数性,具体有冰点降低法、沸点升高法、蒸气压渗透法和渗透压法等。其中对于石油常用的是冰点降低法和蒸气压渗透法,沸点上升法极少用于石油。而渗透压法则是适用于分子量几万到上百万的高分子体系的,这里就不涉及了。

### 1. 冰点降低法

此法的原理是,由于溶质的加入使溶液的冰点较纯溶剂的有所降低,而其下降的数值除了与溶剂的性质有关外,还与溶液的浓度有关。这样便可通过测定其冰点下降值 $\Delta T_i$ 来求出溶液中溶质的分子量,其关系如下式:

$$\Delta T_i = K_i \left( \frac{W_B}{M_B} \times \frac{1000}{W_A} \right) = K_i m_B$$

式中  $K_i$  —— 溶剂的冰点降低常数;

$W_B$  ——溶质质量;

$W_A$  ——溶剂质量;

$M_B$  ——溶质分子量;

$m_B$  ——溶液的质量摩尔浓度(molal)。

此法常用的溶剂是苯,其  $K_f$  值为  $5.12^\circ\text{C}/\text{质量摩尔浓度}$ 。因为苯的冰点较低,为  $5.5^\circ\text{C}$ ,所以此法不适用于较重的或含蜡的油品,因在低温下不仅油样的溶解性不好,还会析出蜡,一般仅用于测定轻质油品的分子量。如以萘为溶剂,因其冰点较高,为  $80.3^\circ\text{C}$ ,则可应用于较重的油品,其  $K_f$  值为  $7.0^\circ\text{C}/\text{质量摩尔浓度}$ 。

## 2. 沸点升高法

此法的依据是,由于不挥发性溶质的存在使溶液的蒸气压比纯溶剂的降低,从而导致其沸点的升高。这个沸点的升高值  $\Delta T_b$  除与溶剂的性质有关外,还取决于溶液的浓度。这样便可由  $\Delta T_b$  求出溶液中溶质的分子量,其关系式如下:

$$\Delta T_b = K_b \left( \frac{W_B}{M_B} \times \frac{1000}{W_A} \right) = K_b m_B$$

式中  $K_b$  ——溶剂的沸点升高常数,其余符号同上式。

当所用的溶剂是苯时,其  $K_b$  为  $2.63^\circ\text{C}/\text{质量摩尔浓度}$ 。此法对于石油样品很少应用。

## 3. 蒸气压渗透法(Vapour Pressure Osmometry,简称 VPO 法)

蒸气压渗透法又称气相渗透压法,实际上其中并不涉及渗透或渗透压,更确切地应称为蒸气压平衡法。它的原理与沸点升高法相似,只是它并不在沸腾的状态下,而是在低于其沸点的情况下测定的。它同样是根据溶液的依数性,也就是利用由于不挥发溶质的存在使溶液蒸气压相应的降低这个性质。为了便于检测,在专用的仪器上把这个很小的蒸气压差值转化为电阻的差值,进而度量由此产生的电位差。

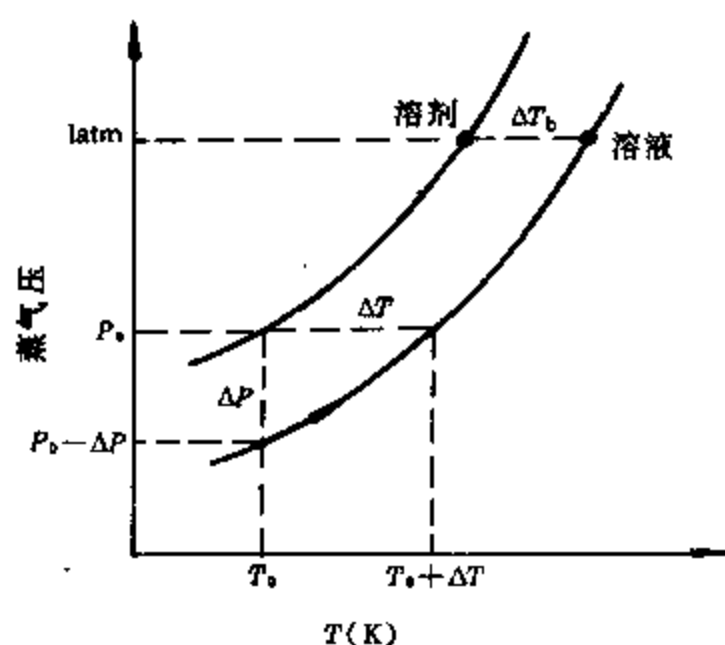


图 3-2-1 溶液和溶剂的蒸气压曲线图

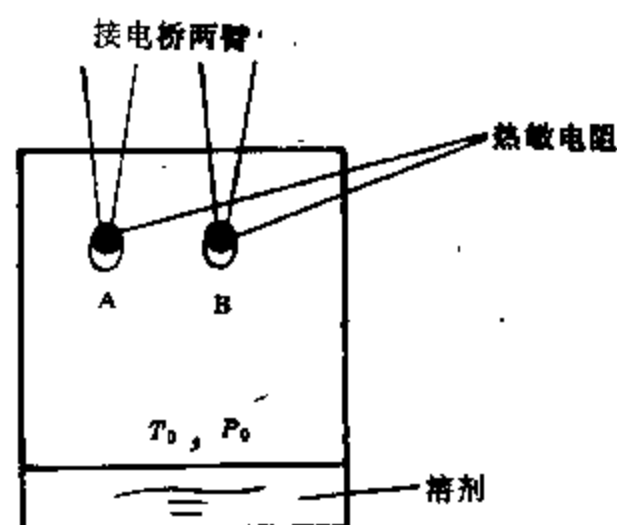


图 3-2-2 VPO 分子量测定仪器工作原理示意图

蒸气压渗透法分子量测定仪的基本原理如图 3-2-1 和图 3-2-2 所示。在恒温、密闭、充有某溶剂饱和蒸气的测量室中(温度为  $T_0$ , 溶剂饱和蒸气压为  $P_0$ ), 放入 A、B 两个匹配的热敏电阻, 这两个热敏电阻连于惠氏电桥作为两个桥臂, 以精确测定两者间的温差。当 A、B 的表面均挂上溶剂液滴时, 两者的温度是相等的, 其温差为零。如其中一个热敏电阻(A)上挂的是溶液液滴, 那么由于在温度  $T_0$  下溶液的蒸气压 ( $P_0 - \Delta P$ ) 低于溶剂的饱和蒸气压, 溶剂蒸气分子便会从饱和蒸气相扩散凝聚到 A 的溶液液滴上。这样, 溶剂蒸气凝聚时所放出的热量便会

使溶液液滴的温度升高,与此同时也相应地提高了溶液的蒸气压。当 A 上溶液液滴的温度升高到  $(T_0 + \Delta T)$  时,溶液的蒸气压即与在  $T_0$  °C 下溶剂的蒸气压相等,此时也就不再有溶剂蒸气在 A 上凝聚,温度也就不再上升。由此产生的 A、B 两者之间的温差  $\Delta T$  是由溶液液滴的浓度决定的。在测定中,由于热传导、辐射和对流等,会导致实际  $\Delta T$  稍低于理论值。 $\Delta T$  与溶液浓度的关系,可表示如下式:

$$\Delta T = Km \quad m = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

式中  $K$  ——仪器常数;

$m$  ——溶液中溶质的摩尔分率;

$n_1, n_2$  ——溶剂和溶质的摩尔数。

对于稀溶液,  $n_1 \gg n_2$ , 那么

$$m \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{W_2}{W_1} \times \frac{M_1}{M_2} = C \frac{M_1}{M_2}$$

式中  $M_1, M_2$  ——溶剂及溶质的分子量;

$W_1, W_2$  ——溶剂及溶质的质量;

$C = W_2/W_1$  ——溶液的质量浓度(g/kg)。

随之,

$$\Delta T = K \frac{M_1}{M_2} C$$

其中仪器常数  $K$  可用已知分子量的基准物求得。这样便可从此式算得溶质的分子量  $M_2$ 。在实际的分子量测定仪中,是将温度差  $\Delta T$  通过热敏电阻转化为电阻差  $\Delta R$ ,最后通过电桥显示出电位差  $\Delta G$  的。

用蒸气压渗透法测定石油样品的数均分子量时,所用的溶剂一般为苯,也有用甲苯的。测定的温度须比溶剂的沸点至少低 20 °C。

此法只能测定沸点在 350 °C 以上的样品,如溶质沸点太低,就会使测定结果严重偏离。其测定的分子量上限为 35000。

用上述方法测定数均分子量时,为减少浓度的影响,均应将试样配制成稀溶液,其质量摩尔浓度一般为 0.005~0.02。有时往往还须用不同浓度的溶液进行多点测定,并外推至浓度为零处,以消除浓度的影响。

综上所述,对于石油及其产品,常用的测定数均分子量的方法是冰点下降法和蒸气压渗透法,前者适用于 <350 °C 的汽油、煤油和轻柴油馏分,后者适用于 >350 °C 的减压馏分和渣油等。

### 三、石油馏分平均分子量的近似计算方法

在不具备实测条件的情况下,石油馏分的平均分子量还可用一些经验公式近似地算得。常用的经验公式为:

$$\bar{M}_n = a + bt + ct^2$$

式中  $t$  ——石油馏分的实分子平均沸点, °C;

$a, b, c$  ——随馏分的特性因数  $K$  值不同而变化的常数,见表 3-2-1。

表 3-2-1 计算分子量经验公式中的常数(a,b,c) 与特性因数 K 的关系

特性因数, K	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0
a	56	57	59	63	69
b	0.23	0.24	0.24	0.225	0.18
c	0.0008	0.0009	0.0010	0.00115	0.0014

由表 3-2-1 中常数值的变化可以看出,当实分子平均沸点相同时, K 值不同的石油馏分的分子量是不一样的,当 K 值大时,其平均分子量也大。这就是说,当实分子平均沸点相同时,石蜡基原油馏分的平均分子量最大。

石油大学提出对于我国原油的馏分,可用下列经验式计算得到平均分子量,此式不仅适用于直馏馏分,也适用于二次加工产物。

$$\bar{M}_n = a + bT + cKT + d(KT)^2 + e\rho T$$

式中 T ——馏分的中平均沸点, K;

K ——馏分的特性因数;

$\rho$  ——馏分油的 20℃ 密度, g/cm<sup>3</sup>;

a ——  $0.184534 \times 10^3$ ;

b —— 2.29451;

c —— - 0.233246;

d ——  $0.132853 \times 10^{-4}$ ;

e —— - 0.622170。

即  $\bar{M}_n = 184.5 + 2.295T - 0.2332KT + 1.329 \times 10^{-5}(KT)^2 - 0.6222\rho T$

#### 四、石油及其馏分的数均分子量

原油中所含化合物的分子量是从几十到几千,由表 3-2-2 可见,其各馏分的数均分子量是随其沸程的上升而增大的。当沸程相同时,各原油相应馏分的数均分子量还是有差别的,显然石蜡基原油如大庆原油的分子量最大,中间基原油如胜利原油的次之,而环烷基原油如欢喜岭原油的最小。

表 3-2-2 几种原油馏分的分子量分布 ( $\bar{M}_n$ )

沸点,℃	大庆原油	胜利原油	欢喜岭原油
200~250	193	180	185
250~300	240	205	190
300~350	270	244	234
350~400	323	298	273
400~450	392	374	337
450~500	461	414	362
>500	1120	1080	1030
原油基属	石蜡基	中间基	环烷基

尽管如此,石油各馏分的平均分子量还是有个大致的范围。如表 3-2-3 所示,汽油馏分的平均碳数约为 8,其平均分子量为 100~120;轻柴油馏分的平均碳数约为 16,其平均分子量约为 220~240;减压馏分的平均碳数约为 30,其平均分子量约为 370~400;减压渣油的平均碳数约为 70,其平均分子量约为 1000。



表 3-2-3 石油各馏分的平均分子量

馏分	沸点范围, °C	碳数范围	平均碳数	平均分子量
汽油馏分	<200	C <sub>1</sub> ~C <sub>11</sub>	~8	100~120
轻柴油馏分	200~350	C <sub>11</sub> ~C <sub>26</sub>	~16	220~240
减压馏分	350~500	C <sub>19</sub> ~C <sub>36</sub>	~30	370~400
减压渣油	>500	>C <sub>36</sub>	~70	900~1100

### 第三节 密度和相对密度

原油及油品的密度和相对密度在生产和储运中有着重要意义,在原料及产品的计量以及炼油装置的设计等方面都是必不可少的。有的石油产品如喷气燃料,在质量规格中对其相对密度有严格的要求。此外,油品的相对密度还与其化学组成有密切的内在联系,可以它为基础关联出油品的其它重要的性质参数(如特性因数  $K$  值等)。

#### 一、石油及油品的密度、相对密度及其测定方法

油品的密度是该油品单位体积的质量,其单位为  $\text{g}/\text{cm}^3$  或  $\text{kg}/\text{m}^3$ 。由于油品的体积随温度的升高而膨胀,而密度则随之变小,所以,密度还应标明温度,例如,油品在  $t^\circ\text{C}$  的密度用  $\rho_t$  来表示,我国规定油品在  $20^\circ\text{C}$  时的密度为其标准密度,表示为  $\rho_{20}$ 。

油品的相对密度是其密度与规定温度下水的密度之比,是无量纲的。因为水在  $4^\circ\text{C}$  时的密度等于  $1.0000\text{g}/\text{cm}^3$ ,所以通常以  $4^\circ\text{C}$  水为基准,将温度  $t^\circ\text{C}$  的油品密度对  $4^\circ\text{C}$  时的水的密度之比称为相对密度。常用  $d_t^{15.6}$  来表示,它在数值上等于油品在  $t^\circ\text{C}$  时的密度。我国常用的相对密度是  $d_4^{20}$ ,欧美各国则常用  $d_{15.6}^{15.6}$ (即  $d_{40}^{100}$ ) 表示。

$d_{15.6}^{15.6}$  与  $d_4^{20}$  之间可按下式进行换算:

$$d_{15.6}^{15.6} = d_4^{20} + \Delta d$$

式中校正值  $\Delta d$  的范围为  $0.0037 \sim 0.0051$ ,具体的可从附录中查得。

在第一章第一节中已述及,在欧美各国对油品尤其是原油的相对密度还常用比重指数来表示,它又可称为  $API$  度。 $API$  度与  $d_4^{20}$  之间的关系也可从附录中查得。

我国测定石油产品密度的方法有二,其一为 GB1884-83,是石油和液体石油产品密度测定方法(密度计法);其二为 GB2540-81,是石油产品密度测定法(比重瓶法)。密度计法利用的是阿基米德原理,即当被石油密度计所排开的液体重量等于密度计本身的重量时,则密度计处于平衡状态,稳定地漂浮在液体石油产品中,这样便可从密度计上的刻度读出其密度值(见图 3-3-1)。

比重瓶法规定,试验一般在  $20^\circ\text{C}$  下进行。先测定该比重瓶被水充满时水的重量(即为其水值),然后再测定它被石油产品充满时同体积石油产品的重量,最后通过计算即可得到该石油产品在  $20^\circ\text{C}$  下的密度  $\rho_{20}$ 。常用的比重瓶有三种型式,如图 3-3-2 所示。

气体的密度一般用  $\text{kg}/\text{m}^3$  表示,而其相对密度则是该气体的密度与空气在标准状态( $0^\circ\text{C}$ , 1 大气压)下的密度之比,空气在标准状态下的密度为  $1.2928\text{kg}/\text{m}^3$ 。几种常见气体的密度和相对密度见表 3-3-1。

表 3-3-1 常见气体在标准状态下的密度和相对密度(0℃,1 大气压)

气 体	密度, kg/m <sup>3</sup>	相对密度
空气	1.2928	1.0000
H <sub>2</sub>	0.08997	0.06952
O <sub>2</sub>	1.4286	1.1053
N <sub>2</sub>	1.2505	0.9672
CO <sub>2</sub>	1.9630	1.5184
H <sub>2</sub> S	1.5392	1.1906
CH <sub>4</sub>	0.7168	0.5543
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.3410	1.0373
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.9670	1.5217
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.5930	2.0057
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.2510	0.9677
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.8753	1.4504
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2.5001	1.9336
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1.1774	0.9107

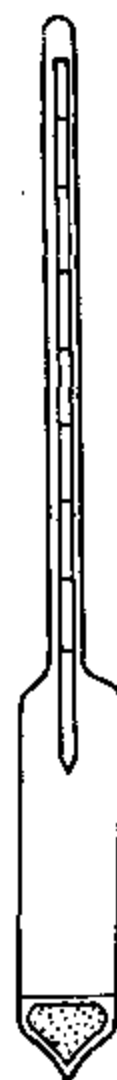


图 3-3-1 密度计

## 二、液体油品相对密度与温度、压力的关系

温度升高时,油品的体积就会膨胀,这就导致其密度和

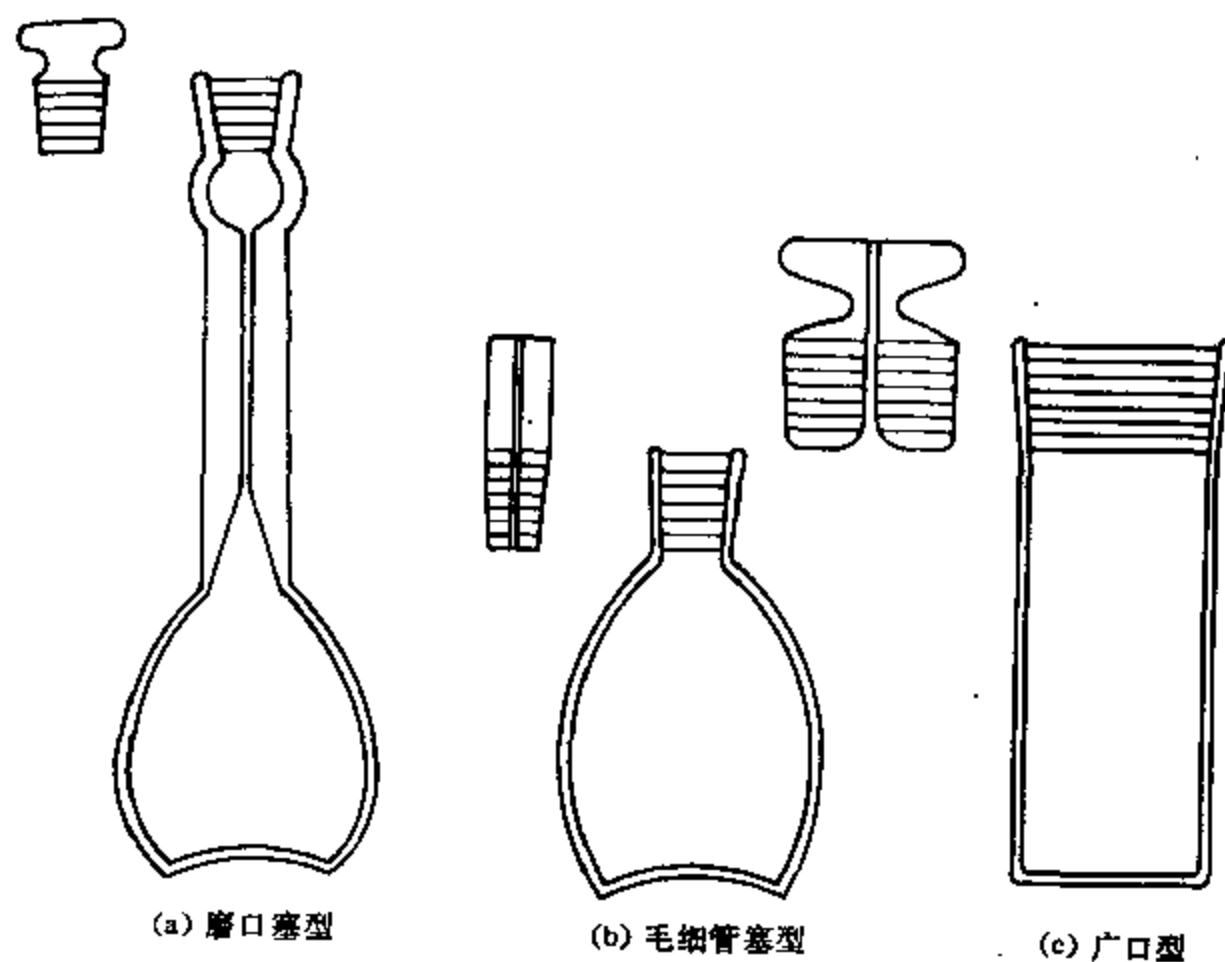


图 3-3-2 比重瓶

相对密度的减小。当温度变化不大时,油品的体积膨胀系数 $\gamma$ 只随油品相对密度的不同而有所变化,其范围为(0.0006~0.0010)/℃。当温度在0~50℃范围内,不同温度( $t$ ℃)下的相对密度可按下式换算:

$$d_t^i = d_{20}^i - \gamma(t - 20)$$

其中的  $\gamma$  值可由附录查得。若温度与 20℃ 差别较大, 则须查专门的图表(GB1885-83)。

液体受压后体积变化很小, 通常压力对液体油品密度的影响可以忽略。只有在几十 MPa 的极高压力下才考虑压力的影响, 具体运用时可从有关图表中查得。

### 三、混合油品的密度

当属性相近的两种或多种油品混合时, 其混合物的密度可近似地按可加性计算, 即

$$\rho_{\text{混}} = \sum_{i=1}^n v_i \rho_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{\rho_i}}$$

式中  $v_i$  和  $w_i$  ——组分  $i$  的体积分率和质量分率;

$\rho_i$  和  $\rho_{\text{混}}$  ——组分  $i$  和混合油品的密度, g/cm<sup>3</sup>。

一般情况下, 油品混合时, 体积基本是可加的, 按上式计算不会引起很大误差。但当属性相差很大的两类组分(如烷烃和芳香烃)混合时, 体积可能增大; 而密度相差悬殊的两个组分(如重油和轻烃)混合时, 体积可能收缩, 这样便须加以校正。

### 四、相对密度与化学组成的关系

从表 3-3-2 可以看出, 各族烃类的相对密度是有相当差别的。当分子中碳原子数相同时, 芳香烃的相对密度最大, 环烷烃的次之, 烷烃的最小。可见烃类的相对密度是与其分子结构有关的, 芳香烃的芳香环中的碳与碳之间的键长最短, 其结构最紧凑, 按每个碳原子计的分子体积最小, 所以它的相对密度最大。环烷烃的分子结构也较烷烃的紧凑, 所以其相对密度也大于烷烃的。从表 3-3-2 还可以看出, 就正构烷烃和正烷基环己烷而言, 其相对密度都是随其分子量的增大而增大的。而正烷基苯则不然, 它们的相对密度则是随其分子量的增大而减小的, 这是由于当其分子量增大时, 其苯环在分子结构中所占的比重下降所致。

表 3-3-2 各族烃类的相对密度,  $d_{40}^{20}$

烃 类	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
正构烷烃	0.6594	0.6837	0.7025	0.7161	0.7300
正烷基环己烷	0.7785	0.7694	0.7879	0.7936	0.7992
正烷基苯	0.8789	0.8670	0.8670	0.8620	0.8601

进一步研究表明, 如以分子中碳数的倒数  $1/C$  为横坐标, 以  $d_{40}^{20}$  为纵坐标作图, 同族烃类的各点相连近似为一直线。如果将  $1/C$  稍加校正, 用  $\frac{1}{C+Z}$  为横坐标, 则可得到一组线性很好的直线(图 3-3-3)。而且这些直线都在  $\frac{1}{C+Z}$  为零处会集于一点, 这一点的纵坐标是  $d_{40}^{20} = 0.8513$ 。这就是说, 对于任何一种链烷烃或烷基取代环状烃类, 当其分子中的链碳数接近无限大时, 它们的  $d_{40}^{20}$  都是 0.8513( $d_{\infty}$ )。这是因为当分子中的碳链为无限长时, 纵然其中还含有若干个环烷环或芳香环, 这对它的密度的影响已是微不足道的了。这些直线的方程可用下式表示:

$$d_{40}^{20} = 0.8513 - \frac{k}{C+Z}$$

对于不同族的烃类, 其中  $k$ 、 $Z$  值均不同, 具体数值见表 3-3-3。由此可见,  $d_{40}^{20}$  与  $d_{\infty}$  之间的差值

$\Delta d$ (即 $\frac{-k}{C+Z}$ ) 中包含了其分子结构的信息。

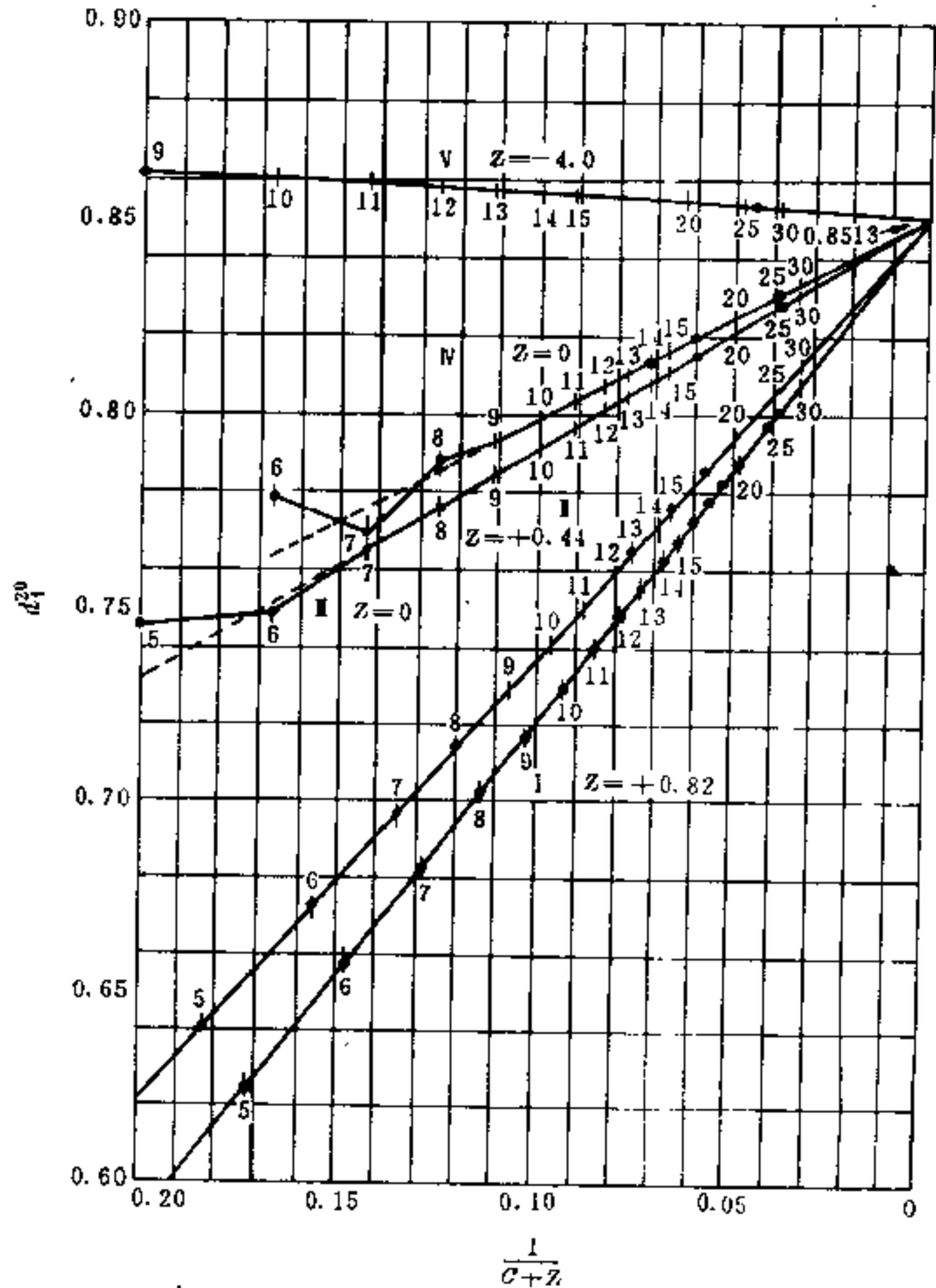


图 3-3-3 烃分子中的碳数(C) 与相对密度( $d_4^{20}$ ) 的关系

I — 正构烷烃; II — 正构  $\alpha$ -烯烃; III — 正烷基环戊烷; N — 正烷基环己烷; V — 正烷基苯  
(线上的数字表示碳数 C)

表 3-3-3 烃类相对密度( $d_4^{20}$ ) 与碳数关系式中的常数

烃 类	k	Z
正烷烃	1.3100	0.82
正 $\alpha$ -烯烃	1.1465	0.44
正烷基环戊烷	0.5984	0
正烷基环己烷	0.5248	0
正烷基苯	-0.0535	-4.0

五、石油及其馏分的相对密度

表 3-3-4 为原油及其馏分相对密度的一般范围。表 3-3-5 中大庆、胜利、孤岛、羊三木 4 种

原油各馏分的相对密度数据表明,不同原油的相同沸程的馏分的相对密度是有相当差别的,而且是与原油的基属有关,其大小顺序为:环烷基的>中间基的>石蜡基的。显然,这是由其族组成所决定的。环烷基原油的馏分中环烷烃及芳香烃含量较高,所以其相对密度也较大,而石蜡基原油的相应馏分中则烷烃含量较高,因而其相对密度较小。所以,对于沸点范围相近的馏分,根据其密度的大小即可大致判明其化学属性。

同时,表 3-3-4 和表 3-3-5 还表明,石油中各馏分的相对密度是随其沸程的升高而增大的,这一方面是由于分子量的增大,但更重要的是由于较重的馏分中芳香烃的含量一般较高。至于减压渣油,则不仅因为其中含有较多的芳香烃(尤其是多环芳烃),而且还含有较多的胶质和沥青质,所以其相对密度最大,接近甚至超过 1.0。

表 3-3-4 原油及其馏分的相对密度的一般范围

油 品	相对密度, $d_{4}^{20}$	油 品	相对密度, $d_{4}^{20}$
原 油	0.8~1.0	轻柴油	0.82~0.87
汽 油	0.74~0.77	减压馏分	0.85~0.94
航空煤油	0.78~0.83	减压渣油	0.92~1.0

表 3-3-5 不同原油各馏分的相对密度,  $d_{4}^{20}$

馏分(沸程, $^{\circ}\text{C}$ )	大庆原油	胜利原油	孤岛原油	羊三木原油
初馏~200	0.7432	0.7446	—	0.7650
200~250	0.8039	0.8204	0.8625	0.8630
250~300	0.8167	0.8270	0.8804	0.8900
300~350	0.8283	0.8350	0.8994	0.9100
350~400	0.8368	0.8606	0.9149	0.9320
400~450	0.8574	0.8874	0.9349	0.9433
450~500	0.8723	0.9067	0.9390	0.9483
>500	0.9221	0.9698	1.0020	0.9820
原 油	0.8554	0.9005	0.9495	0.9492
原油基属	石蜡基	中间基	环烷-中间基	环烷基

## 六、特性因数(K)和相关指数(BMCI)

前已述及,石油的分类方法中有一种是以其特性因数  $K$  来进行分类的。而这个  $K$  值是由平均沸点和相对密度所决定的,也就是说在平均沸点相近时,  $K$  值取决于其相对密度,相对密度越大,  $K$  值越小。由表 3-3-6 可见,烷烃的  $K$  值最大,约为 12.7,环烷烃的次之,为 11~12,芳香烃的  $K$  值最小,为 10~11。所以按  $K$  值分类,实质上就是依据其族组成来分类的。

除特性因数  $K$  外,相关指数  $BMIC$  (即美国矿务局相关指数,U. S. Bureau of Mines Correlation Index 的略写)是一个与相对密度及沸点相关联的指标,其定义如下式:

$$BMCI = \frac{48640}{t_v + 273} + 473.7 \times d_{15.6}^{15.6} - 456.8$$

对于烃类混合物,式中的  $t_v$  为体积平均沸点(℃),对于纯烃, $t_v$  即为其沸点(℃)。

表 3-3-6 烃类的特性因数( $K$ ) 和相关指数( $BMIC$ )


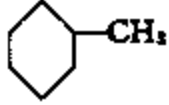
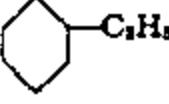
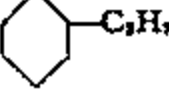
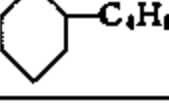

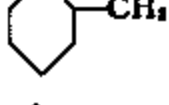
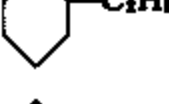
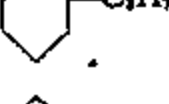
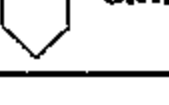
化合物	特性因数 $K$	相关指数 $BMIC$
正己烷	12.81	0.01
正庚烷	12.71	0.10
正辛烷	12.67	-0.03
正壬烷	12.66	-0.21
正癸烷	12.67	-0.27
	10.98	51.75
	11.32	39.87
	11.36	38.58
	11.51	34.21
	11.64	30.73
	9.72	99.84
	10.14	82.91
	10.36	74.99
	10.62	66.15
	10.83	59.32

表 3-3-6 的数据还表明,正构烷烃的相关指数最小,基本为零,芳香烃的相关指数最高(苯的约为 100),环烷烃的相关指数居中(环己烷的约为 52)。换言之,油品的相关指数越大表明其芳香性越强,相关指数越小则表示其石蜡性越强,其关系正好与  $K$  值是相反的。相关指数这个指标广泛用于表征裂解制乙烯原料的化学组成。

表 3-3-7 所列为各种原油窄馏分的特性因数和相关指数,由表可以清楚的看出,这两种指标都可以大体反映原油的化学属性。

表 3-3-7 各原油实沸点蒸馏窄馏分的物性参数范围

原油	特性因数 $K$	相关指数 $BMCI$	粘重常数* $VGC$	原油基属
大庆	12.0~12.6	17~24	0.78~0.81	石蜡基
华北	11.9~12.5	14~33	0.76~0.83	石蜡基
中原	11.7~12.6	17~29	0.76~0.81	石蜡基
新疆	11.8~12.4	19~32	0.71~0.83	石蜡-中间基
胜利	11.2~12.2	14~39	0.81~0.85	中间基
辽河	11.4~11.9	28~47	0.84~0.88	中间基
孤岛	11.1~11.7	36~57	0.82~0.88	环烷-中间基
羊三木	11.1~11.7	49~62	0.82~0.90	环烷基

\* 粘重常数(Viscosity-gravity constant, 简称 VGC)的定义为:

$$VGC = \frac{10d_{15.6}^{15.6} - 1.0752 \lg v_{37.8} - 38}{10 - \lg(v_{37.8} - 38)}$$

式中  $v_{37.8}$  为 37.8 °C 时的赛氏通用粘度(SUS)。

#### 第四节 光学性质

光在介质中的传播速度与介质的化学组成和结构有关,因此在石油的研究和产品的质量检验中,常常用油品的光学性质诸如折射率、分子折射和色散率等来关联其化学组成和结构。

##### 一、折射率的测定

折射率是光在真空中的速度与在介质中的速度之比,其数值均大于 1.0。油品的折射率一方面取决于其化学组成与结构,另一方面还取决于温度及入射光的波长。

常用的测定折射率的仪器是阿贝折光仪。这种折光仪的光源虽然是阳光或电灯,但因其中装有消除色散的补偿器,所以测得的是钠黄光的 D 线(波长为 589.3nm)的折射率,用  $n_D$  表示。还有一种折光仪是普费列赫折光仪,它除可测定  $n_D$  外,还可用氢灯为光源测定  $n_F$ (蓝色,波长 486.1nm)和  $n_C$ (红色,波长 656.2nm)。因为当光的波长越短时,它通过介质的速度越慢,这样其折射率就越大,所以  $n_F > n_D > n_C$ 。

折射率还受温度的影响,温度升高折射率变小。一般来说,温度每升高 1°C,其折射率就减小约 0.0004。因此可用下式进行不同温度下的折射率的估算。

$$n_D^t = n_D^{t_0} - 0.0004(t - t_0)$$

对于一般油品,常在 20°C 下测定其折射率  $n_D^{20}$ ,对于含蜡较多、熔点较高的油品,则须在 70°C 下测定其  $n_D^{70}$ 。



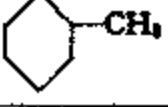
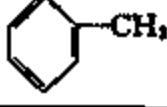
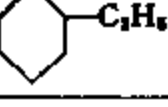
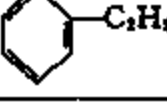
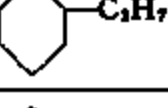
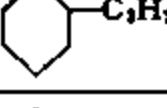

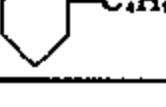
##### 二、折射率与化学组成的关系

大体上可以认为,烃类的折射率是具有可加性的,假如混合时不发生体积的变化,那么混合物的折射率可以按其各组分的体积分率进行加和。

从表 3-4-1 所列各种烃类的折射率  $n_D^{20}$  数据可以看出,在各族烃中,烷烃的折射率最小,一

一般在 1.3~1.4 之间,芳香烃的折射率最大,约为 1.5,环烷烃则介于两者之间。在同一系列的烃中,烷烃和环烷烃的折射率一般是随其分子量的增大而增大的,而单环芳香烃的折射率则相反,是随其分子量的增大而减小,但分子量对折射率的影响远不如分子结构的影响显著。总的看来,折射率与分子结构的关系和相对密度与分子结构的关系是相似的,如用  $n_D^{20}$  与  $1/(C + Z')$  作图也可得到一组线性很好的直线(图 3-4-1),这些直线同样在  $1/(C + Z')$  为零处会集于一点,此点为  $(n_D^{20})_{\infty} = 1.4752$ 。这些直线的方程可用下式表示:

表 3-4-1 烃类的折射率 ( $n_D^{20}$ )

烃 类	$n_D^{20}$	烃 类	$n_D^{20}$	烃 类	$n_D^{20}$
正己烷	1.3749		1.4262		1.5011
正庚烷	1.3876		1.4231		1.4969
正辛烷	1.3974		1.4330		1.4959
正壬烷	1.4054		1.4371		1.4920
正癸烷	1.4119		1.4408		1.4898

$$n_D^{20} = 1.4752 - \frac{k'}{C + Z'}$$

对于不同族的烃类有不同的  $k'$  和  $Z'$ ,其具体数值见表 3-4-2。与  $\Delta d$ (即  $d_4^{20} - d_{40}$ ) 一样,  $\Delta n$ (即  $n_D^{20} - n_{\infty}$ ) 中也包含了其分子结构的信息。

表 3-4-2 烃类折射率 ( $n_D^{20}$ ) 与碳数关联式中的常数

烃 类	$k'$	$Z'$
正构烷烃	0.6838	0.82
正构 $\alpha$ -烯烃	0.5610	0.44
正烷基环戊烷	0.3920	0
正烷基环己烷	0.3438	0
正烷基苯	-0.1125	-2.3

### 三、石油馏分及其组分的折射率

表 3-4-3 所列为大庆、胜利、孤岛和羊三木原油各馏分的折射率  $n_D^{20}$ 。从表中的数据,一方面可以看出,对于沸程相同的馏分,石蜡基的大庆原油的折射率最小,环烷基的羊三木原油的折射率最大,中间基的胜利原油的折射率居中,这显然反映了它们化学组成上的差别;另一方面还可以看出,对于同一种原油,其馏分的折射率随沸程的升高而增大的,这主要是由于较重的馏分中芳香烃的含量较多所致。

石油馏分经色谱分离所得组分的折射率的差别可以从表 3-4-4 很明显地看出,尽管石蜡基的大庆原油和环烷基的羊三木及欢喜岭原油相应馏分的折射率有相当差别,但其相应色谱



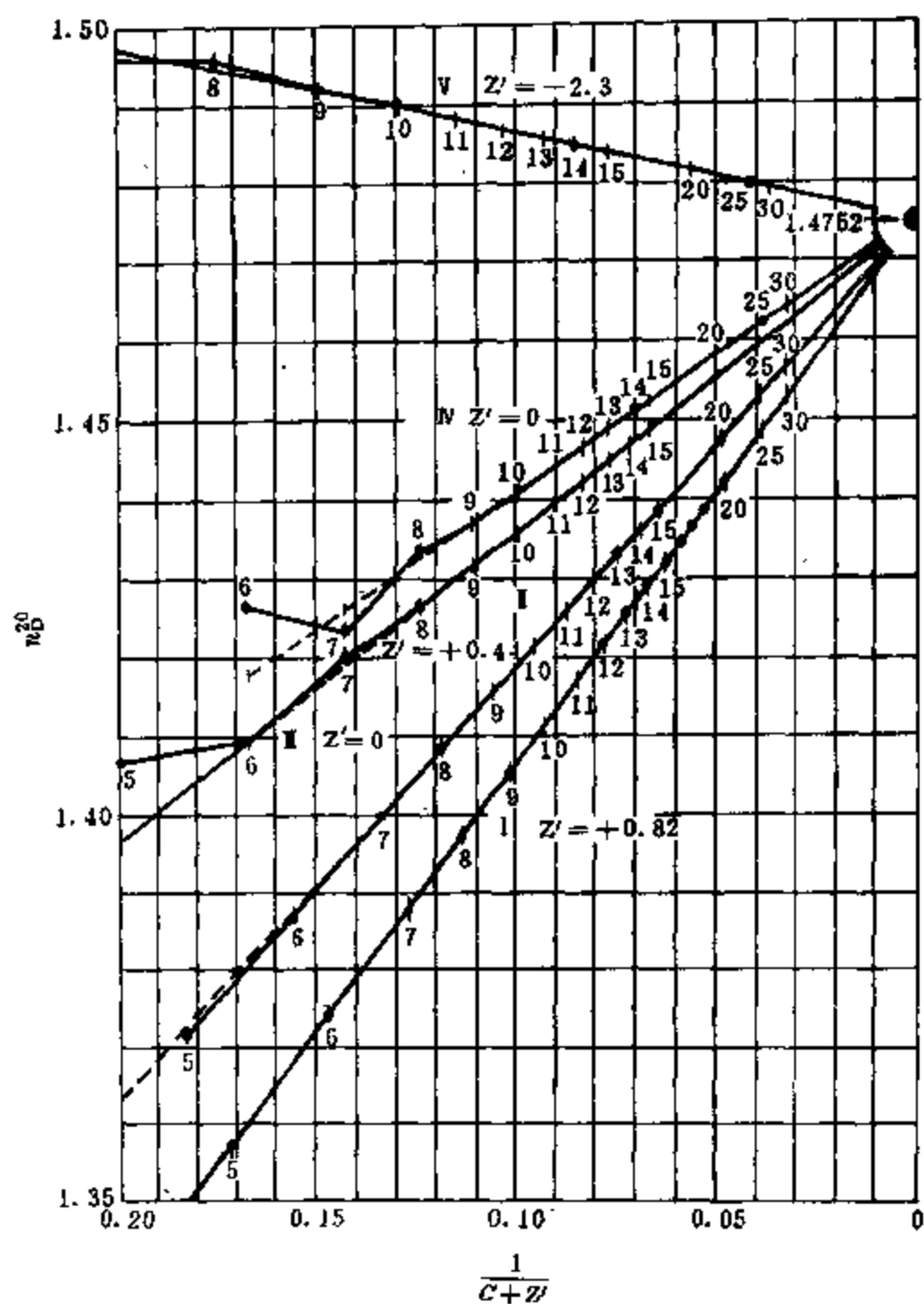


图 3-4-1 烃分子中的碳数 ( $C$ ) 与折射率 ( $n_D^{20}$ ) 的关系  
 I — 正构烷烃, II — 正构  $\alpha$ -烯烃, III — 正烷基环戊烷, IV — 正烷基环己烷, V — 正烷基苯  
 (线上的数字表示碳数  $C$ )

组分的折射率则相当接近。它们的饱和分的  $n_D^{20}$  都在 1.50 以下, 轻芳烃的  $n_D^{20}$  为 1.50 ~ 1.55, 中芳烃的  $n_D^{20}$  为 1.55 ~ 1.63, 而重芳烃的  $n_D^{20}$  则一般大于 1.63。这样, 借助于折射率的测定, 可以大体估计油品中芳香烃含量的高低。

表 3-4-3 石油馏分的折射率 ( $n_D^{20}$ )

馏分(沸程, $^{\circ}\text{C}$ )	大庆原油	胜利原油	孤岛原油	羊三木原油
200~250	1.4484	1.4580	1.4774	1.4714
250~300	1.4561	1.4630	1.4888	1.4897
300~350	1.4627	1.4670	1.5009	1.5053
350~400	1.4493*	1.4583*	1.5102	1.5190
400~450	1.4598*	1.4770*	1.5024*	1.5230
450~500	1.4680*	1.4840*	1.5609*	1.5260
原油基属	石蜡基	中间基	环烷-中间基	环烷基

\* 为  $70^{\circ}\text{C}$  时的折射率。

表 3-4-4 大庆、羊三木、欢喜岭原油减压馏分及其各色谱组分的折射率( $n_D^{20}$ )

馏分(沸程,℃)	组 分	大庆原油	羊三木原油	欢喜岭原油
350~400	全馏分	1.4790	1.5174	1.5192
	饱和分	1.4610	1.4829	1.4800
	轻芳烃	1.5208	1.5452	1.5454
	中芳烃	1.5870	1.6125	1.6112
	重芳烃	1.6550	1.6283	1.6559
400~450	全馏分	1.4875	1.5231	1.5268
	饱和分	1.4695	1.4908	1.4909
	轻芳烃	1.5187	1.5407	1.5411
	中芳烃	1.5797	1.6279	1.6279
	重芳烃	1.6568	1.6527	1.6519
450~500	全馏分	1.4999	1.5261	1.5345
	饱和分	1.4820	1.4972	1.4986
	轻芳烃	1.5141	1.5349	1.5402
	中芳烃	1.5622	1.5850	1.5889
	重芳烃	1.6254	—	—

#### 四、比折射度、分子折射度和色散率

这些参数都是由折射率派生出来的,它们都与分子结构有密切的联系。

##### 1. 比折射度 $R$ 和分子折射度 $R_M$

比折射度是折射率( $n_D$ )和密度( $\rho$ )的函数,有如下两种关系式:

$$R_1 = \frac{n_D - 1}{\rho}, \quad R_2 = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

分子折射度为比折射度  $R$  与分子量  $M$  的乘积,其关系式如下:

$$R_{1M} = (n_D - 1) \frac{M}{\rho}, \quad R_{2M} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

对于单体物质,分子折射度具有可加性,分子折射度是其中所含原子折射度的总和。

##### 2. 色散率

所谓色散率就是指不同波长的光线在介质中折射率的差别,一般是指( $n_F - n_C$ ),这个差值是分子结构有关的。

比色散率与( $n_F - n_C$ )以及介质的密度的关系为:

$$\text{比色散率} = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4$$

各种烃类的比色散率是不一样的,芳香烃的比色散率比烷烃和环烷烃的要高得多。饱和烃的比色散率约为 100,单环芳烃的约为 200,多环芳烃的则可达三、四百。比色散率具有可加性。

如将( $n_F - n_C$ )与( $n_D - 1$ )相比,则得相对色散率,其定义式为:

$$\text{相对色散率} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3$$

##### 3. 交折点(Refractivity intercept,简称 RI)。

交折点的定义是:

$$RI = n_D^{20} - \frac{\rho_{20}}{2}$$

它也可以表征烃类的结构,烷烃的交折点为 1.046,芳香烃的为 1.063。  
上述的几种由折射率派生出来的参数,目前已较少应用。

## 第五节 粘 度

粘度是评定油品流动性的指标,是油品特别是润滑油质量标准中的重要项目,也是炼油工艺计算中不可缺少的物理性质。任何真实的流体,当其内部分子之间作相对运动时都会因流体分子之间的摩擦而产生内部阻力。粘度值就是用以表示流体运动时分子间摩擦阻力大小的指标。

### 一、粘度的单位

#### 1. 绝对粘度( $\eta$ )

绝对粘度又称动力粘度,它是由下列牛顿方程式所定义的:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dl}$$

式中  $F$  ——作相对运动的两流层间的内摩擦力(剪切力), $N$ ;

$A$  ——两流层间的接触面积, $m^2$ ;

$dv$  ——两流层间的相对运动速度, $m/s$ ;

$dl$  ——两流层间的距离, $m$ ;

$\eta$  ——液体内摩擦系数,即该流体的绝对粘度, $Pa \cdot s$ 。

绝对粘度不随剪切速度梯度  $dv/dl$  的变化而变化的体系称为牛顿体系,其  $\eta$  在一定温度下为一定值;如其  $\eta$  不是定值而是随  $dv/dl$  的变化而变化时,此体系称为非牛顿体系。一般的液体油品均为牛顿体系,但当有蜡析出或含有较多的沥青质或加入聚合物添加剂后,则往往是非牛顿体系。在过去所用的  $c \cdot g \cdot s$  制中,绝对粘度  $\eta$  的单位是泊(P, poise),其百分之一是厘泊(cP, centipoise),在现用的 SI 制中它的单位是  $Pa \cdot s$ ,这两者的关系是

$$1 Pa \cdot s = 1000 cP$$

#### 2. 运动粘度( $\nu$ )

在石油产品的质量标准中常用的粘度是运动粘度,它是绝对粘度  $\eta$  与相同温度和压力下该液体密度  $\rho$  之比,即

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

在  $c \cdot g \cdot s$  制中运动粘度是斯(或称沱, Stoke),其百分之一为厘斯(或厘沱, cSt, centistoke),现按 SI 制改以  $mm^2/s$  为单位,这两者的关系是

$$1 cSt = 1 mm^2/s$$

#### 3. 条件粘度

在石油商品规格中,还常能见到各种条件粘度指标。它们都是在一定温度下,在一定仪器中,使一定体积的油品流出,以其流出时间(s)或其流出时间与同体积水流出时间之比作为其粘度值。具体的条件粘度有下列几种。

##### (1) 恩氏粘度(Engler Viscosity)

它是以油品从恩氏粘度计中流出 200ml 的时间与同样体积的水在 20℃ 时流出的时间之

比值(条件度,  $E$ )作为指标。恩氏粘度源于德国, 目前我国的燃料油的规格中仍用恩氏粘度作为指标。

### (2) 赛氏粘度(Saybolt Viscosity)

它是以 60ml 油品从赛氏粘度计中流出时间(s)作为指标。具体尚有赛氏通用粘度(Saybolt Universal Viscosity, 单位为 SUS)、赛氏重油粘度(Saybolt Furol Viscosity, 单位为 SFS)之别。美国习惯用赛氏通用粘度作为润滑油的指标。

### (3) 雷氏粘度(Redwood Viscosity)

英国采用的是雷氏粘度, 它是以 50ml 油品从雷氏粘度计中流出的时间(s)作为指标的。

这几种粘度之间的关系见附录。它们之间的近似比值为:

运动粘度( $\text{mm}^2/\text{s}$ ): 恩氏粘度(条件度,  $E$ ): 赛氏通用粘度(SUS): 雷氏粘度(RIS) = 1 : 0.132 : 4.62 : 4.05

## 二、粘度的测定方法

最常用的运动粘度的测定方法是毛细管粘度计法(GB265-88)。毛细管粘度计的型式有多种, 最常用的如图 3-5-1 所示。

当油品在层流状态下流经毛细管时, 其流动状态符合下列关系式:

$$\frac{Q}{t} = \frac{\Delta P \pi R^4}{8 \eta l}$$

式中  $Q/t$  ——单位时间内的体积流量;

$\Delta P$  ——两端压差;

$R$  ——毛细管的半径;

$l$  ——毛细管的长度;

$\eta$  ——流体的绝对粘度。

由于在毛细管粘度计中油品的流动是靠其自身所受的重力, 所以  $\Delta P$  与其密度成正比。这样, 对于一定型式的粘度计, 油品的运动粘度  $\nu$  是与一定体积的该油品流经毛细管的时间( $t$ )成正比的, 即

$$\nu = c \cdot t$$

式中的  $c$  是粘度计常数( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ), 每支毛细管粘度计均有其特定的粘度计常数, 需用已知粘度的标准油样加以标定。

还需说明, 毛细管粘度计只能用来测定属于牛顿型体系的油品粘度。对于非牛顿型体系的流体, 由于其粘度是剪切速率的函数, 故不能用毛细管粘度计, 而需用旋转式粘度计。旋转式粘

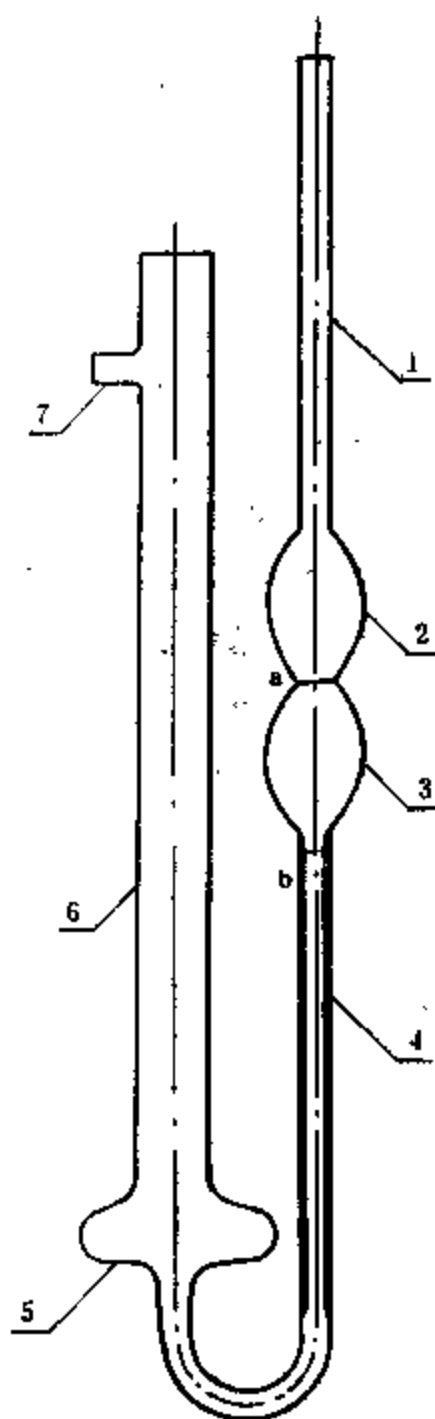


图 3-5-1 毛细管粘度计图

1、6—管身; 2、3、5—扩张部分; 4—毛细管; a、b—标线

度计的主要结构包括一个转动部件和一个静止部件,液体充于两者之间而受到剪切。由转动部件的旋转速度来计算剪切速率,同时又可测出其剪切应力,并据此可以得到该液体在不同剪切速率下的不同的粘度。在测定原油或重质油的流变特性时,需用此类旋转式粘度计。

### 三、粘度与剪切速率的关系

前已述及,当流体的粘度不受剪切速率的影响时,该流体称为牛顿流体(如图 3-5-2 中直线①),否则就是非牛顿流体。对于非牛顿流体,在流变学中常以剪切速率为纵坐标,以剪切应力为横坐标作图,所得曲线称为流变曲线。根据流变曲线的形状,非牛顿流体可分为下列类型。

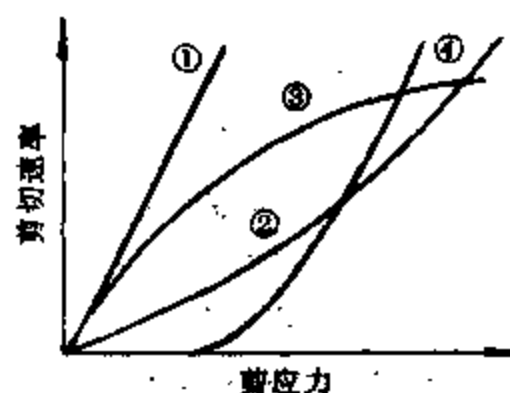


图 3-5-2 流变曲线类型

①—牛顿流体;②—假塑性体(剪切变稀);  
③—胀性体(剪切变稠);④—塑性体

#### 1. 塑性体(或称 Bingham 体系)

这类流体在静置时形成空间网络结构,具有一定的机械强度,当外力超越其屈服值时,结构开始破坏,流动才发生。此后,象牛顿流体一样,剪切应力随剪切速率的变化呈线性关系。润滑脂和钻井泥浆都是属于此类体系(如图 3-5-2 中曲线④)

#### 2. 假塑性体

这类体系的表观粘度是剪切速率的函数,它随剪切速率的增大而减小,即所谓剪切变稀的体系(如图 3-5-2 中曲线②)。如当油品被溶入的高分子聚合物所稠化时,会表现为这种流型,随剪切速率的增大,它的表观粘度减小,逐渐趋近于不含高聚物的油品原有的粘度。

#### 3. 胀性体

与假塑性体相反,胀性体的表观粘度是随剪切速率的增大而增大的(如图 3-5-2 中曲线③),即所谓剪切增稠的体系。此类流型的体系较少见到,一般出现在固体含量较高的悬浮液中。

### 四、粘度与化学组成的关系

既然粘度是反映了液体内部分子之间的摩擦力,不言而喻,它必然与分子的大小与结构有密切的联系。

从表 3-5-1、3-5-2、3-5-3 可以看出:

表 3-5-1 烃类的粘度(25℃)

化合物	绝对粘度 $\text{Pa} \cdot \text{s} \times 10^{-3}$	化合物	绝对粘度 $\text{Pa} \cdot \text{s} \times 10^{-3}$	化合物	绝对粘度 $\text{Pa} \cdot \text{s} \times 10^{-3}$
正己烷	0.298		0.895		0.601
正庚烷	0.396		0.683		0.550
正辛烷	0.514		0.785		0.635
正壬烷	0.668		0.931		0.796
正癸烷	0.859		1.204		0.957

表 3-5-2 烃类分子中环数对粘度的影响

化 合 物	运动粘度 $\nu_{40^\circ\text{C}}, \text{mm}^2/\text{s}$	化 合 物	运动粘度 $\nu_{40^\circ\text{C}}, \text{mm}^2/\text{s}$
	2.49		2.53
	3.29		2.74
	4.98		3.82
	10.10		

表 3-5-3 环状烃类分子中侧链长度对粘度的影响

化 合 物	赛氏粘度 SUS (100℃)	化 合 物	赛氏粘度 SUS (100℃)
	148.0		113.5
	208.0		168.0

(1)对于同一系列的烃类,除个别情况外,化合物的分子量越大,其粘度也越大。

(2)当分子量相近时,具有环状结构的分子的粘度大于链状结构的,而且分子中的环数越多则其粘度也就越大。因此,在习惯上有分子中的环状结构是其粘度的载体的说法。这同时也说明了液体的粘度中也包含了它的分子结构的信息。

(3)当烃类分子中的环数相同时,其侧链越长则其粘度也越大。

### 五、粘度与温度的关系

油品的粘度是随其温度的升高而减小的。而润滑油往往是在环境温度变化较大的条件下使用的,所以要求它的粘度随温度变化的幅度不要太大。

#### 1. 油品粘度随温度变化的关系式

油品粘度与温度的关系一般可用下列经验式关联:

$$\lg \lg(\nu + a) = b + m \lg T$$

式中  $\nu$  ——运动粘度,  $\text{mm}^2/\text{s}$ ;

$T$  ——绝对温度, K;

$a, b, m$  ——随油品性质而异的经验常数。

经测定,对于我国的油品,常数  $a$  以取 0.6 较为适宜。若已知某油品在两个不同温度下的粘度,

即可求得该油品的  $b$  及  $m$ , 这样便能利用上式算出在其它温度下的粘度。也可用以  $\lg \lg(\nu + 0.6)$  为纵坐标, 以  $\lg T$  为横坐标的作图法求取。此法比较简便, 但不很准确, 外延过远时误差更大, 而且只适用于牛顿体系。

## 2. 粘度-温度关系的表示方法

对于润滑油, 其粘度随温度变化的情况, 是衡量其性质的重要指标。在图 3-5-3 中, A 油的粘度随温度的变化幅度显然比 B 油的小, 也就是说 A 油的粘-温性质比 B 油的好。这就需要有一个能定量地表征其粘-温性质的指标。目前常用的表征粘-温性质的指标有以下两种。

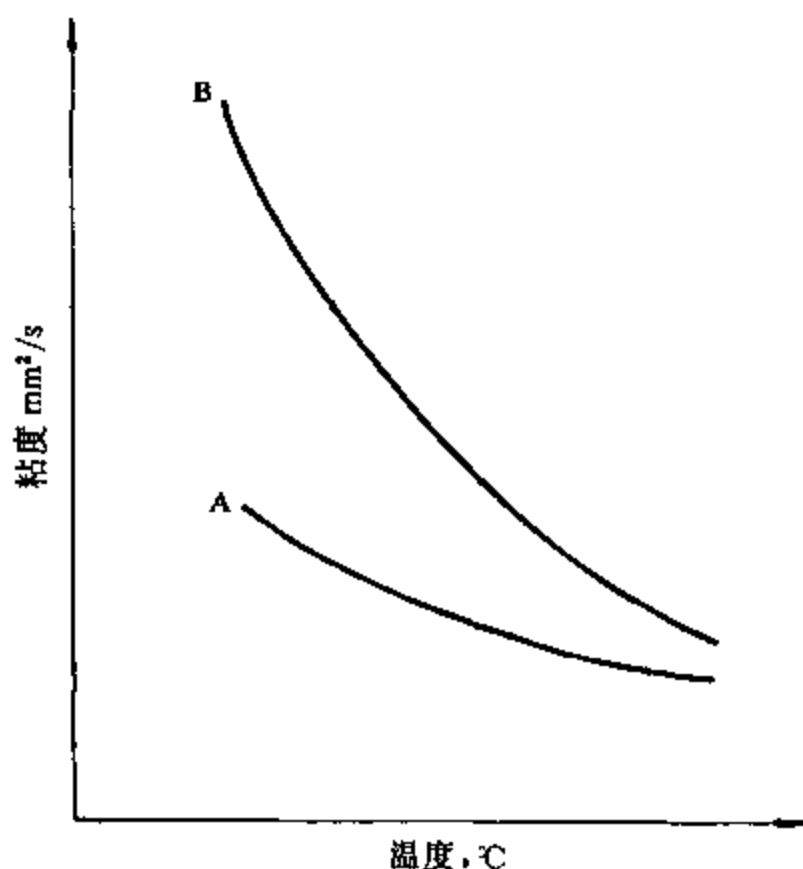


图 3-5-3 油品的粘度-温度曲线

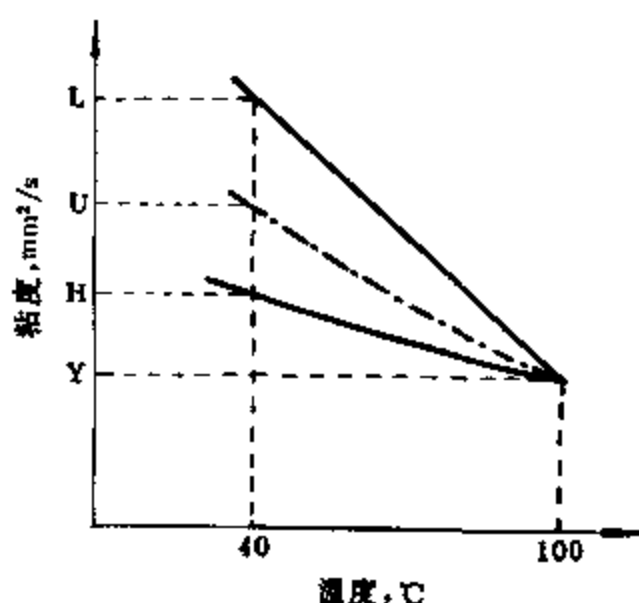


图 3-5-4 粘度指数示意图

### (1) 粘度指数 (Viscosity Index, VI)

这是目前世界上通用的表征粘-温性质的指标, 我国目前也采用此指标。此法是选定两种原油的馏分作为标准, 一种是粘-温性质良好的宾夕法尼亚原油, 把这种原油的所有窄馏分 (称为  $H$  油) 的粘度指数均人为地规定为 100; 另一种是粘-温性质不好的得克萨斯海湾沿岸原油, 把它的所有窄馏分 (称为  $L$  油) 的粘度指数都人为地规定为 0。一般油样的粘度指数介于两者之间, 粘度指数越大表明其粘-温性质越好。

油品的粘度指数可用下面的公式算得。

当粘度指数 (VI) 为 0~100 时:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

当粘度指数 (VI) 等于或大于 100 时

$$VI = \frac{10^N - 1}{0.00715} + 100$$

$$N = \frac{\lg H - \lg U}{\lg Y}$$

式中  $U$  ——试样在 40°C 条件下的运动粘度,  $\text{mm}^2/\text{s}$ ;

$Y$  ——试样在 100°C 条件下的运动粘度,  $\text{mm}^2/\text{s}$ ;

$H$  ——与试样 100°C 时运动粘度相同、粘度指数为 100 的  $H$  标准油在 40°C 时的运动粘

度,  $\text{mm}^2/\text{s}$ ;

$L$  ——与试样  $100^\circ\text{C}$  时运动粘度相同、粘度指数为 0 的  $L$  标准油在  $40^\circ\text{C}$  时的运动粘度,  $\text{mm}^2/\text{s}$ 。

这个计算式可表示如图 3-5-4。

精确的粘度指数数值, 可用油品的  $40^\circ\text{C}$  及  $100^\circ\text{C}$  的运动粘度 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) 从石油产品粘度指数表 (GB2541-81) 中查得。从列线图图 3-5-5 也可求得油品的粘度指数, 但比较粗略。

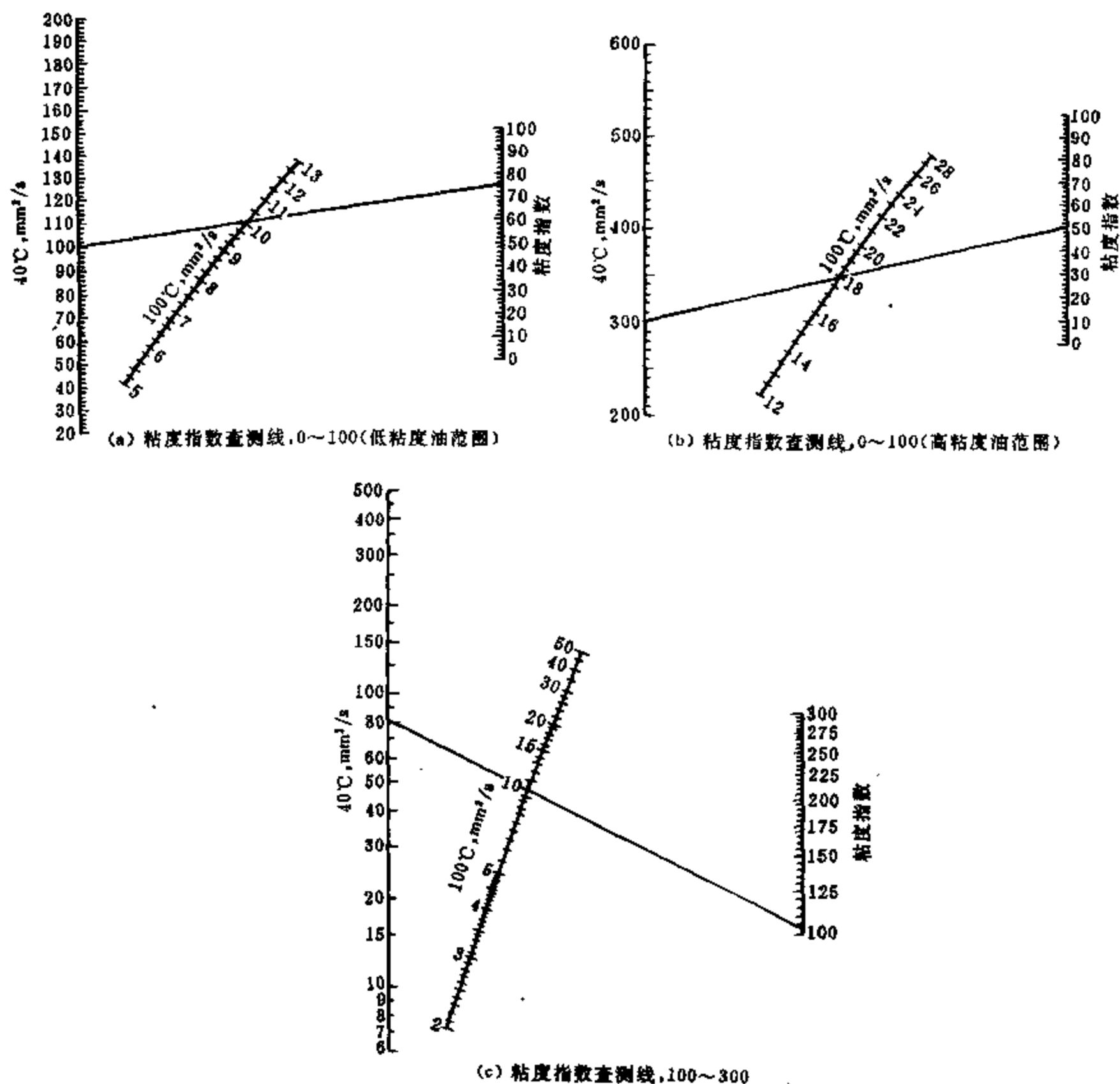


图 3-5-5 由  $40^\circ\text{C}$  及  $100^\circ\text{C}$  粘度 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) 查测粘度指数列线图

对于粘-温性质很差的油品, 其粘度指数可以是负值。

## (2) 粘度比

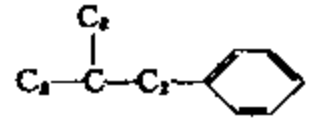
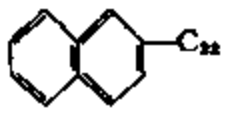
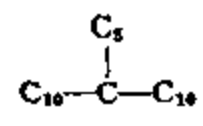
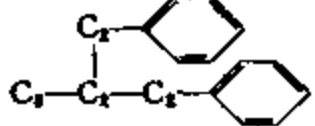
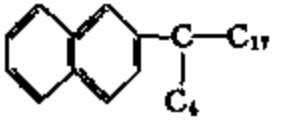
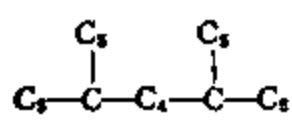
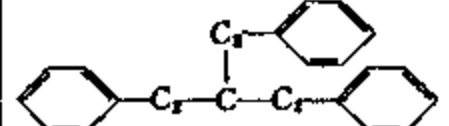
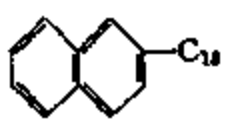
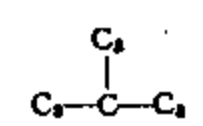
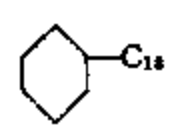

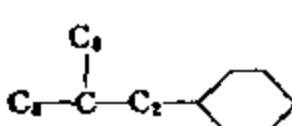
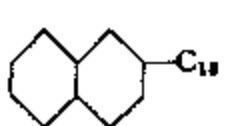
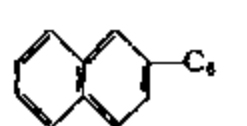
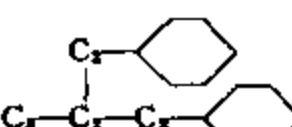

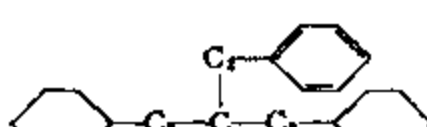

粘度比通常指油品的  $50^\circ\text{C}$  条件下运动粘度与其  $100^\circ\text{C}$  条件下运动粘度之比, 即  $\nu_{50}/\nu_{100}$ 。对于粘度水平相当的油品, 这个比值越小, 表示该油品的粘-温性质越好; 但当粘度水平相差较大时, 则不能用粘度比进行比较。



## 六、粘-温性质与分子结构的关系

烃类的粘-温性质与分子的结构有密切的关系,从表 3-5-4 可以看出如下规律:

表 3-5-4 各种烃类的粘度指数

化合物	粘度指数 VI	化合物	粘度指数 VI	化合物	粘度指数 VI
$n-C_{15}$	177		108		144
	125		77		122
	72		-15		140
	117		160		53
	101		144		-66
	70		40		
	-6		-70		

1. 正构烷烃的粘-温性质最好,分支程度较小的异构烷烃的粘-温性质比正构烷烃的稍差,随其分支程度的增大,粘-温性质越来越差。

2. 环状烃(包括环烷烃和芳香烃)的粘-温性质都比链状烃的差。当分子中只有一个环时,粘度指数虽有下降,但下降不多。但当分子中环数增多时,则粘-温性质显著变差,甚至粘度指数为负值。

3. 当分子中环数相同时,其侧链越长则粘-温性质越好,侧链上如有分支也会使粘度指数下降。

综上所述,烃类中除正构烷烃的粘-温性质最好外,带有少分支长烷基侧链的少环烃类和分支程度不大的异构烷烃的粘-温性质也是比较好的,而多环短侧链的环状烃类的粘-温性质是很差的。

## 七、石油及其馏分的粘度和粘-温性质

石蜡基及中间基的原油均含有一定量的蜡,这样,它们在较低温度下往往呈现非牛顿流体

的特性。所以,对于原油或其重馏分除测定其不同温度下的粘度外,往往还要测定其流变曲线,以便了解其粘度随剪切速率的变化情况,这对于原油和重质油的输送和利用都是很重要的。

表 3-5-5 中的数据表明,石油各馏分的粘度都是随其沸程的升高而增大的,这一方面是由于其分子量增大,更重要的是由于随馏分沸程的升高,其中环状烃增多所致。当馏分的沸程相同时,石蜡基原油的粘度最小,环烷基的最大,中间基的居中。至于粘-温性质,则以石蜡基原油馏分的最好,中间基的次之,环烷基的最差。这些显然是由其化学组成所决定的,也就是说在石蜡基原油中含有较多的粘度较小的粘-温性质较好的烷烃和少环长侧链的环状烃,而在环烷基原油中,则含较多的粘度较大而粘-温性质不好的多环短侧链的环状烃。

表 3-5-5 石油减压馏分的粘度比和粘度指数

原油	沸程 ℃	$\eta_{50}$ mm <sup>2</sup> /s	$\eta_{100}$ mm <sup>2</sup> /s	粘度比 $\eta_{50}/\eta_{100}$	粘度指数 VI
大庆 (石蜡基)	350~400	6.91	2.66	2.60	200
	400~450	15.82	4.65	3.40	140
	450~500	—	8.09	—	—
新疆 (中间基)	350~400	13.00	3.70	3.51	80
	400~450	39.74	7.45	5.33	70
	450~500	128.8	16.20	7.95	60
青岛 (环烷-中间基)	350~400	16.03	3.99	4.02	40
	400~450	102.0	12.15	8.40	12
	450~500	219.3	19.22	11.41	0
羊三木 (环烷基)	350~400	23.27	4.72	4.93	0
	400~450	146.3	13.66	10.71	-35
	450~500	356.9	23.37	15.27	<-100

实践证明,粘度并没有可加性。相混合的两油品的组成及性质相差越远、粘度相差越大,则混合后实测的粘度与用加和法计算出的粘度相比就越小。如不便实测时,可借助有关经验图表估计混合物的粘度。

## 八、粘度与压力的关系

当液体所受的压力增大时,其分子间的距离缩小,引力也就增强,导致其粘度增大,对于石油产品而言,只有当压力大到 20MPa 时对粘度才有显著的影响,如压力达到 35MPa 时,油品的粘度约为常压下的两倍。当压力进一步增加时,粘度的变化率增大,直至使油品变成膏状半固体。粘度的这种性质对于在重负荷下应用的润滑油(如齿轮油)特别重要。

不同压力下的粘度可用下列经验的指数方程计算。

$$\eta_p = \eta_0 e^{\alpha p}$$

式中  $\eta_p$  及  $\eta_0$  分别表示在压力  $P$  下和在常压下的粘度,  $\alpha$  称作粘-压系数。各种润滑油的粘-压系数是不同的,而且它是温度的函数。随着温度的上升,粘-压系数变小。表 3-5-6 中所列为各类润滑油的粘-压系数的大致范围。

表 3-5-6 不同类型润滑油粘-压系数

润滑油类型	25℃下粘-压系数, $\alpha \times 10^5 \text{ m}^2/\text{N}$
石蜡基油	1.5~2.4
中间基油	2.5~3.5
环烷基油	4~8

## 第六节 石油的热性质

### 一、石油的比热容、焓、蒸发热、熔化热和燃烧热

#### 1. 比热容和焓

单位物质温度升高 1℃ 所需要的热量称为比热容, 其单位是  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

常用的比热容有三种: (1) 恒压比热容  $C_p$ ; (2) 恒容比热容  $C_v$ ; (3) 饱和状态比热容。在炼油工艺计算中, 主要采用恒压比热容和饱和状态比热容。当温度低于或接近于常压沸点时, 恒压比热容和饱和状态比热容几乎相等。

实验测定油品比热容时可以发现, 不论是液态油品还是油气的比热容, 都随温度的升高而逐渐增大。压力对于液态油品比热容的影响一般可以忽略, 但油气的比热容随压力的增高而明显增大, 当压力高于 0.35MPa 时, 其比热容需作压力校正。

液态油品的比热容小于水的比热容, 其范围约为 1.6~3.0  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ , 具体数值取决于其密度, 可用下列经验公式计算:

$$c_p = [0.7072 - 0.318d_{15}^{15.6} + (0.00147 - 0.000551d_{15}^{15.6})t](0.23K + 1.47)$$

式中  $c_p$  —— 恒压比热容,  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ ;

$t$  —— 温度,  $^\circ\text{C}$

$K$  —— 特性因数。


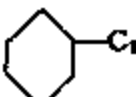
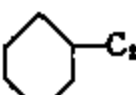
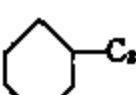
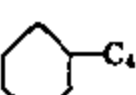

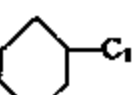
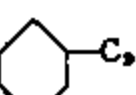
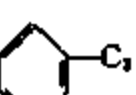
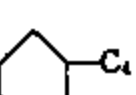
物质的焓是一个热力学函数。在等压且只做膨胀功的过程中, 物系由始态变化到终态的热效应(吸热量或放热量)可以用其焓差来度量, 其中既包括由于温度变化所需的显热, 也包括由于相态的变化所需的潜热。当计算物系始态与终态之间的焓值之差时, 其基准状态可以任意选定, 但两者的基准状态必须相同。

纯烃及常用气体的焓值可从有关图表查到, 混合物的焓值可按其组成加和计算。对于石油馏分, 由于其组成太复杂, 其焓值只能用经验图表查得。

#### 2. 蒸发热(气化热)

蒸发热是指单位物质在一定温度下(一般是在常压沸点下)由液态转化为气态所需要的热量, 单位为  $\text{kJ}/\text{kg}$ 。由表 3-6-1 可见, 烃类的蒸发热比水的小许多, 一般约在 300  $\text{kJ}/\text{kg}$  左右, 其数值是随分子量的增大而减小的。当碳数相同时, 烷烃和环烷烃的蒸发热相近, 芳香烃的稍高一些。对于石油馏分, 其蒸发热可通过中平均沸点和平均分子量或相对密度从有关图表中查得。

表 3-6-1 烃类的比热容、蒸发热和熔化热

化 合 物	沸 点 ℃	熔 点 ℃	液体比热容 (25℃) kJ/(kg·℃)	蒸发热 (常压沸点) kJ/kg	熔化热 kJ/kg
正构烷烃					
n-C <sub>1</sub>	68.7	-95.3	2.37	334.8	152.0
n-C <sub>7</sub>	98.4	-90.6	2.25	316.3	140.3
n-C <sub>8</sub>	125.7	-56.8	2.22	301.3	181.8
n-C <sub>9</sub>	150.8	-53.5	2.22	287.8	121.0
n-C <sub>10</sub>	174.1	-29.6	2.21	276.0	201.9
环烷烃					
	80.7	6.5	1.86	356.0	32.5
	100.9	-126.6	1.88	317.0	60.2
	131.8	-111.3	1.89	305.7	74.4
	156.7	-94.9	1.92	285.7	82.2
	181.0	-74.7	1.93	274.4	100.9
芳香烃					
	80.1	5.5	1.74	393.8	73.6
	110.6	-95.0	1.71	360.1	49.5
	136.2	-94.9	1.75	335.0	68.5
	159.2	-99.5	1.79	318.2	77.1
	183.3	-87.9	1.81	292.4	83.6

### 3. 熔化热

熔化热是指单位物质在熔点时由固态转化为液态所需的热量,单位为 kJ/kg。表 3-6-1 中数据表明,烃类的熔化热是随其分子量增大而增大的,而烷烃的熔化热显著大于环烷烃和芳香烃的。就正构烷烃而言,当碳数从 16 增至 32 时,尽管碳数增加一倍,但其熔化热仅自 212.7kJ/kg 增至 226.5kJ/kg,基本已趋恒定。此外,异构烷烃的熔化热均低于同碳数的正构烷烃的。

### 4. 燃烧热(发热值或热值)

石油产品大部分是用作燃料的,所以其燃烧热是一个重要的指标。热值一般均指单位质量燃料完全燃烧所放出的热量,其单位为 kJ/kg。如燃烧产物中的水以液态计,所得为高热值(或称总热值);如燃烧产物中的水以气态计,则得低热值(也称净热值)。

由于氢的燃烧热比碳的燃烧热高许多,所以烃类的燃烧热与其  $H/C$  有关。表 3-6-2 中的数据表明,氢碳比大的烷烃热值最高,氢碳比小的芳香烃热值最低。

表 3-6-2 烃类的热值

烃类	$H/C$ (原子比)	热值, kJ/kg	
		高热值	低热值
正己烷	2.33	48402	44793
正己烯	2.00	47941	44445
环己烷	2.00	46685	43457
苯	1.00	41870	40166

就石油馏分而言,沸程越高,其  $H/C$  越低,热值也随之下降,其数值的一般范围如表 3-6-3 所示。

表 3-6-3 石油及其馏分的热值的大致范围

油品	高热值 kJ/kg	油品	高热值 kJ/kg
原油	43000~46000	煤油和柴油	44000~47000
汽油	46000~48000	燃料油	40000~43000

对于轻质油品,由于其中杂原子含量一般不多,可用下式根据氢含量( $H\%$ )估算其高热值:

$$\text{高热值} = 837H + 34668 \quad \text{kJ/kg}$$

而对于重质油品,则需考虑其中杂原子的含量,具体可用下式估算:

$$\text{高热值} = 339C + 1256H - 109(O - S) \quad \text{kJ/kg}$$

式中,  $C$ 、 $H$ 、 $O$ 、 $S$  为碳、氢、氧、硫的质量百分含量。

## 二、石油及其产品的浊点、结晶点、倾点及凝点

石油中的烃类的熔点随其分子量及结构而异。从表 3-6-1 可以看出,各种烃类的熔点一般都是随其分子量增大而升高的,其中以正构烷烃的熔点最高。表 3-6-4 所列是大分子正构烷烃的熔点,由表可见,分子中碳数为 16 的正十六烷的熔点为  $18.2^{\circ}\text{C}$ ,在常温下已是固态。异构烷烃的熔点一般低于正构烷烃的(见表 3-6-5)。碳数相同时,环烷烃和芳香烃的熔点一般低于烷烃的,而环己烷和苯是例外,它们的熔点分别是  $6.5^{\circ}\text{C}$  和  $5.5^{\circ}\text{C}$ 。

石油及石油产品的质量指标中,与其中组分的熔点有关的有浊点、结晶点、倾点、凝点等。

表 3-6-4 大分子正构烷烃的熔点

正构烷烃分子中碳数	熔点 $^{\circ}\text{C}$	正构烷烃分子中碳数	熔点 $^{\circ}\text{C}$
11	-26.5	18	28.2
12	-9.5	19	31.9
13	-5.3	20	36.5
14	5.9	30	65.9
15	9.9	40	81.6
16	18.2	50	93.0
17	22.0	60	99.0

表 3-6-5 不同分支程度的 C<sub>8</sub> 烷烃的熔点

烷 烃	熔 点, °C
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	-56.8
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	-109.0
$\begin{array}{c} \text{C} \qquad \qquad \text{C} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	-91.1
$\begin{array}{c} \text{C} \qquad \qquad \text{C} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	-107.4

1. 浊点 是指轻质油品在测定条件下的降温过程中,由透明变为浑浊时的温度。产生浑浊的原因是其中的正构烷烃在低温下开始形成微小晶粒,只是这些晶粒不能用肉眼观察到。

2. 结晶点 是指轻质油品在测定条件下冷却时,能用肉眼观察到其中有结晶晶粒出现时的最高温度。

3. 倾点和凝点 倾点是指油品在规定的试管中不断冷却,直到将试管平放 5 秒钟而试样无流动时的温度再加上 3°C 所得到的温度值。而凝点则是指将试管倾斜 45° 经 1 分钟后液面无移动的最高温度。由于测定的条件不同,同一油品的倾点和凝点有一定差别。我国的油品质量标准中原采用凝点为规格,现改为倾点。

尚须指出,油品在低温下失去流动性与纯化合物的凝固是不同的。纯化合物冷却至其结晶点后即开始出现结晶,并在这个恒定的温度下,结晶逐渐增多,直至完全凝固。而油品在冷却过程中,其温度是不断下降的,并无恒定的现象,所以只能根据人为规定的条件来确定其失去流动性的温度。至于油品失去流动性的原因,则有两种情况。一种是对含蜡较多的油品,随温度的下降,其中正构烷烃等高熔点烃类的结晶不断析出,进而连接形成结晶骨架,并把此时尚处于液态的油品包在骨架中,从而使整个油品失去流动性,这就是所谓结构凝固;另一种情况是,对于含蜡很少的油品,当温度降低时虽还没有结晶析出,但因其分子中环状结构较多,在低温下其粘度很大,直至由于过于粘滞而丧失流动性(此时油品仍然是透明的),这就称为粘温凝固。

### 三、石油产品的闪点、燃点和自燃点

石油产品绝大部分都用作燃料,一般是极易着火的物质。因此测定它们的与爆炸、着火、燃烧有关的性质如闪点、燃点及自燃点,对于油品的生产、储存、运输以及应用过程的安全都有重要意义。

#### 1. 闪 点

闪点是指石油产品在规定的条件下,加热到它的蒸气与火焰接触时会发生闪火现象的最低温度。此时燃烧的只是其上方已积存的可燃蒸气与空气的混合气,因在闪点温度下液体油品的蒸发速度还比较慢,不足以维持油品继续燃烧,所以一闪即灭。

这种闪火现象的实质是爆炸,其必要的条件是混合气中燃料蒸气的浓度要在一定的范围之内,这个范围就称为该燃料的爆炸极限(或燃烧极限)。浓度在爆炸极限以内的混合气称为可燃混合气。由于燃烧过程的化学反应速度或释出热能的速度取决于燃料和空气二者的浓度,因

此其中任何一个浓度过低,均会使反应速度减小并使释放的热能不足以补偿热量的散失,而使混合气不能点燃。这就是混合气浓度过稀或过浓都不能发生爆炸的原因。通常把混合气能够点燃时其中燃料的最低浓度称为其爆炸下限,其最高浓度称为其爆炸上限。一些烃类和液体燃料在空气中的爆炸极限见表 3-6-6。

由表 3-6-6 可见,在各种烃中以乙炔和乙烯的爆炸极限最宽,而芳香烃的爆炸极限较窄。烃类的爆炸下限一般相差不多,而上限的差别则较大。

表 3-6-6 烃类和液体燃料等在空气中的爆炸极限

燃 料	爆炸极限, %		燃 料	爆炸极限, %	
	下 限	上 限		下 限	上 限
H <sub>2</sub>	4.0	75	苯	1.4	7.1
CO	12.5	74	正庚烷	1.2	6.7
甲 烷	5.3	14	甲 苯	1.4	6.7
乙 烷	3.0	12.5	辛 烷	1.0	—
乙 烯	3.1	36	二甲苯	1.0	6.0
乙 炔	2.5	81	丙 酮	3.0	11
丙 烷	2.2	9.5	甲 醇	7.3	36
正丁烷	1.9	8.5	乙 醇	4.3	19
正戊烷	1.5	7.8	70 号车用汽油	1.3	7.1
正己烷	1.2	7.5	95/130 号航空汽油	1.4	7.1
环己烷	1.3	8.0			

测定油品闪点的方法有两种:一为闭杯闪点测定法,油品的蒸发是在密闭的容器中进行的,对于轻质石油产品和重质石油产品都能测定;另一为开杯闪点测定法,测定时油蒸气可以自由地扩散到空气中,一般用于测定重质油料的闪点。同一油品的开杯闪点值比闭杯闪点值高,且油品的闪点越高,两者的差别越大。

油品的闪点主要与其馏分组成有关。油品的沸程越高,其闪点一般也越高。如减压渣油的闪点(开杯)高达 300℃以上,减压馏分的闪点(开杯)约在 200~300℃之间,柴油馏分的闪点(闭杯)为 50~70℃,煤油馏分的闪点(闭杯)为 26℃~50℃,这些闪点都相应于其爆炸下限。而汽油则不同,在常温下由于它的挥发性较强,与空气形成的混合气中燃料的浓度已超过其爆炸上限,所以要冷却降温以降低混合气中燃料的浓度才能闪火,而这相应于其爆炸上限。汽油的闪点(闭杯)约为-30~-40℃。

## 2. 燃点和自燃点

燃点为石油产品在规定的条件下,加热到接触火焰能点燃,并燃烧不少于 5 秒钟时的最低温度。油品越轻则其燃点也越低。燃点也是判断石油产品在储存和使用时的火灾危险程度的一个指标。

测定闪点和燃点时,都需要接触火焰,而自燃点则是指在没有外界火源的情况下,油品能被空气剧烈氧化而导致自行燃烧的最低温度。自燃点一方面与油品的沸程有关,但与闪点和燃点相反,油品越轻、分子量越小,其自燃点却越高。例如汽油的自燃点常在 400℃以上,柴油自燃点只有 220~250℃,渣油的自燃点则更低。另一方面,如表 3-6-7 所示,燃料的自燃点很大程度上决定于其化学组成。通常,正构烷烃的自燃点较低,而芳香烃的自燃点较高,异构烷烃的也较

高。

自燃点是油品的一个重要的性质,柴油在柴油机中的燃烧就是靠它能在一定条件下发生自燃;此外,对于高温的油品尤其是重质油品,一定要防止它泄漏,以免因它与空气接触而自燃、引起火灾。

表 3-6-7 烃类及燃料在空气中的自燃点

燃 料	自燃点,℃	燃 料	自燃点,℃
乙 烷	515	苯	562
正丁烷	405	甲 苯	536
正戊烷	287	间-二甲苯	528
正己烷	234	萘	526
正庚烷	223	$\alpha$ -甲基萘	528
正辛烷	220	蒽	540
正壬烷	206	航空汽油	440
异辛烷	418	喷气燃料, JP-1	228
正癸烷	208	喷气燃料, JP-2	238
正十六烷	205	喷气燃料, JP-3	242
环己烷	200		

#### 四、石油的临界性质

由于石油是复杂的混合物,它在临界状态下的情况是比较复杂的,其临界温度  $t_c$ 、临界压力  $P_c$  可用实验方法求得,汽油的  $t_c$  为 300℃ 左右,  $P_c$  为 3.5MPa 左右;煤油的  $t_c$  约为 430℃,  $P_c$  约为 2MPa;减压馏分的  $t_c$  大于 450℃,  $P_c$  约为 1MPa。由此可见,油品越重,其临界温度越高,而其临界压力则越低。

实用上,还常可用各种经验关联式从其他物性近似计算石油馏分的临界参数,其中比较简便的如下式:

$$t_c = 85.66 + 0.9259[S \cdot (1.8 t_v + 132)] - 0.0003959[S \cdot (1.8 t_v + 132)]^2$$

式中  $t_c$  ——石油馏分的临界温度,℃;

$t_v$  ——石油馏分的体积平均沸点,℃;

$S$  ——石油馏分的相对密度,  $d_{15.6}^{15.6}$ 。

$$P_c = 6.1483 \times 10^6 T_m^{-2.3177} \cdot S^{2.4853}$$

式中  $P_c$  ——石油馏分的临界压力,MPa;

$T_m$  ——石油馏分的分子平均沸点,K。

### 第七节 石油的其它性质

#### 一、石油的电性质

石油产品中有一类是电器用油,如变压器油、电缆油等,对于这类油品,电性质是其主要指标。



### 1. 电导率

烃类的电导率都是相当低的,如正构烷烃( $C_4$ 以上)的电导率小于  $10^{-14}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ,苯的电导率是  $4.4\times 10^{-15}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ,环己烷的是  $7\times 10^{-16}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ 。一般油品的电导率在  $10^{-17}$ 到  $10^{-10}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ 之间,但如混有杂质则其电导率显著增大。油品的导电性并不符合欧姆定律,即通过的电流并不与电场强度成正比,在一定范围内按指数规律变化。多数情况下,油品的电导率是随温度的升高而增大的。

### 2. 介电性质(介电常数和介质损失角正切值, $\tan\delta$ )

在理想状态下,电容器中的介质在交变电场作用下不会引起电能的损失,其电压和电流的相位差是  $90^\circ$ 。而实际介质(如变压器油等)在交变电场中因介质中某些分子的扭动和位移会引起电能的损失,损失的电能转变为热能而使油温升高,这样便导致电流和电压的相位差并不正好是  $90^\circ$ ,而是比  $90^\circ$  要小一个  $\delta$  角,这个  $\delta$  角就称为介质损失角,通常用介质损失角  $\delta$  的正切  $\tan\delta$  来表示,  $\tan\delta$  越小,表示电能的介质损耗越小。

介电常数也称为相对电容率,是同一电容器中用某一物质作电介质时的电容和其中为真空时电容的比值。表 3-7-1 表明,烃类的介电常数是较小的,均在 2 左右,其中芳香烃的稍大,环烷烃的次之,烷烃的最小,并且都是随温度的升高而减小的。含有杂原子的极性化合物的介电常数一般均较大,所以它们的存在会明显增大油品的介电常数。

表 3-7-1 烃类和油品的介电常数

物 质	温 度, $^\circ C$	介电常数
正己烷	0	1.918
	20	1.890
	60	1.817
正庚烷	0	1.958
	20	1.930
	60	1.873
环己烷	20	2.055
苯	10	2.296
	20	2.283
	60	2.204
石油产品,汽 油	20	1.8~2.0
煤 油	20	2.0~2.2
润滑油	20	2.1~2.6

绝缘强度亦即击穿电压,是指单位厚度绝缘体能承受的最高电压,超过这个电压时介质就被击穿而成导体。符合要求的、比较纯净的变压器油、电缆油等,在规定的标准条件下应能耐 35kV 以上的高电压。引入的或由于油品本身老化变质所产生的少量杂质都会显著降低其绝缘强度。

## 二、石油的导热系数

导热系数  $\lambda$  表征物质导热能力的大小,是物质的一种物理性质,其单位是  $W/(m\cdot ^\circ C)$ 。石油的生产、储运和加工过程中,常常需要加热或冷却,所以导热系数也是它的一种重要的物性。

在 3.4MPa 以下,液体的导热系数可以认为与压力无关,但它与油品的组成、结构、密度及温度有关。液体导热系数是随温度的升高而下降的,若干烃类液体的导热系数见表 3-7-2。当烃类混合时,其导热系数基本是可加的,可按其组成进行计算。

表 3-7-2 烃类的导热系数

烃 类	$\lambda$ , 导热系数, $W/(m \cdot ^\circ C)$	
	在熔点温度下	在沸点温度下
烷烃: 正己烷	0.1220	0.0744
2,3-二甲基丁烷	0.0871	0.0611
正庚烷	0.1194	0.0677
2,4-二甲基戊烷	0.1012	0.0605
正辛烷	0.1106	0.0648
2,2,4-三甲基戊烷	0.0959	0.0521
正壬烷	0.0996	0.0659
正癸烷	0.0982	0.0557
正十二烷	0.1080	0.0488
正十六烷	0.0998	0.0514
烯烃: 己烯-2	0.1414	0.0729
庚烯-2	0.1270	0.0706
辛烯-2	0.1269	0.0616
环烷烃: 环戊烷	0.1151	0.0821
环己烷	0.0864	0.0706
芳香烃: 苯	0.1008	0.0835
甲 苯	0.1115	0.0740
乙 苯	0.1080	0.0699
异丙苯	0.1050	0.0638
联 苯	0.0932	0.0749

### 三、石油的表面张力

在石油的开采或加工过程中,常遇到乳状液和泡沫的形成与破坏等问题。这些都与石油的表面性质有关,当涉及液体和气体时即为表面张力,单位为  $N/m$ 。表面张力与化学组成、结构以及温度、分子量都有关系。如表 3-7-3 所示,烃类的表面张力是随温度的升高而减小的,当温度相同、分子量接近时,芳香烃的表面张力最大,环烷烃的次之,烷烃的最小。如以  $C_6$  的烃类为例,苯、环己烷、正己烷在  $20^\circ C$  时其表面张力相应为  $28.8 \times 10^{-3}$ 、 $25.0 \times 10^{-3}$  和  $18.4 \times 10^{-3} N/m$ 。数据还表明,就正构烷烃而言,其表面张力是随分子量的增大而增大的,对于环烷烃也

是如此,而芳香烃的表面张力随分子量的变化而变化的程度较小。

表 3-7-3 烃类在不同温度下的表面张力

烃 类	表面张力, $10^{-3}\text{N/m}$			
	-18℃	20℃	38℃	93℃
正构烷烃: 正戊烷	20.5	16.0	14.0	8.0
正己烷	22.6	18.4	16.5	10.9
正庚烷	24.4	20.3	18.6	13.1
正辛烷	25.7	21.8	20.2	14.9
环烷烃: 环戊烷	—	22.4	—	—
环己烷	—	25.0	—	—
十氢萘	—	29.9	—	—
芳香烃: 苯	—	28.8	—	—
甲 苯	—	28.5	—	—
乙 苯	—	29.0	—	—
丁 苯	—	29.2	—	—

油品的表面张力一般在  $24 \times 10^{-3} \sim 39 \times 10^{-3}\text{N/m}$  之间,汽油的约为  $26 \times 10^{-3}\text{N/m}$ ,煤油的约为  $30 \times 10^{-3}\text{N/m}$ ,润滑油的约为  $34 \times 10^{-3}\text{N/m}$ 。非烃类物质一般具有表面活性,它们会在表面富集从而降低体系的表面张力。

石油在油层中或在生产、加工过程中常与水接触,油-水界面上的界面张力同样也受化学组成、结构及温度等因素的影响。油品或水中原有的或外加的少量表面活性物质会显著影响其界面张力,可增加或降低其界面膜的强度,从而导致油水乳状液的稳定或破坏。

### 主要参考文献

1. 林世雄主编,石油炼制工程(第二版),石油工业出版社,1988。
2. 黄乙武编,液体燃料的性质和应用,烃加工出版社,1985。
3. 汪文虎、秦延龙编著,烃类物理化学数据手册,烃加工出版社,1990。
4. 石油及石油产品试验方法(国家标准),中国标准出版社,1990。
5. 寿德清、向正为,石油炼制,(4),1,(1984)。
6. Speight, J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., 1991。
7. Проскуряков, В. А., Дабкин, А. Е., Химия Нефти и Газа, 2-изд, Ленинград «Химия», 1989。

## 第四章 石油化学组分分离及分析方法

研究石油化学组成是石油化学这门学科的重要任务,这为充分利用石油资源而对其进行合理加工提供必不可少的依据。关于石油的烃类及非烃组成已在第一章中作了介绍,其中所列举的种种数据都是通过各种各样的物理的或化学的方法取得的。由于所涉及的方法甚多,而且又有许多关于这方面的专门著作,所以本章只是从应用的角度择其主要者作简略的介绍。

### 第一节 精密分馏、分子蒸馏

#### 一、精密分馏

研究石油的化学组成首先必须用蒸馏的方法把它分为若干馏分。在第三章中已述及,实沸点蒸馏是分离原油的最常用的方法,其分馏效率大体相当于十几块理论板。但当需要将石油分离为更窄的馏分及将沸点差很小的混合物进行分离时,则要用分馏效率更高的相当于几十块甚至上百块理论板的精密分馏装置。如欲将沸点差仅为  $5.3^{\circ}\text{C}$  的间二甲苯( $139.1^{\circ}\text{C}$ )和邻二甲苯( $144.4^{\circ}\text{C}$ )进行分离,则需要一百多块理论板。

精密分馏装置主要由回流头、分馏柱、接受器、蒸馏瓶及加热电炉等组成。一般的精密分馏装置有如下特点:

##### 1. 高效的分馏柱填料

实验室所用的精密分馏柱一般都是填料柱,柱子的分馏效率取决于所用填料的效率,要求单位高度的柱子具有较多的理论板数,也就是说相当于一块理论板的柱高(等板高度)较小。要达到较高的分馏效率,填料应具有较大的比表面积(单位体积填料所具有的表面积,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ )和较高的空隙率(单位体积填料所具有的空隙体积,  $\text{m}^3/\text{m}^3$ )。这样的填料柱,一方面有足够大的气液传质面积,另一方面也保证气、液的通过能力较大,流动阻力较小。

实验室分馏柱所用的填料的种类很多,基本可以分为两类,即散置填料和规整填料。散置填料有玻璃球、拉西环、单圈螺旋、线网圆柱、三角线圈以及鞍形填料等。规整填料有波形和线网半锥形填料等。各类填料的理论板高度见表 4-1-1。

表 4-1-1 各类填料的理论板高度

填料名称	理论板高度,cm	填料名称	理论板高度,cm
玻璃球, $\phi 1.5\text{mm}$	3.1	三角线圈, $1 \times 1.3\text{mm}$	1.0
线网圆柱, $2 \times 2\text{mm}$	1.5	线网半锥形	1.2~1.5
线网圆柱, $3 \times 3\text{mm}$	2.5	波形	1.0~1.6

##### 2. 较高的回流比

回流比( $R$ )是单位时间内由分馏柱顶冷凝器流回柱内的流体量对馏出量的比值。在一定范围内,回流比越大,分馏效率越高。当全回流(即  $R=\infty$ )时,柱的分馏效率最高,但此时没有

馏出物。对于一个分馏柱,通常采用与其理论板数( $n$ )的数值相差不大的回流比( $R \approx \frac{2}{3}n$ )。如再增大回流比,分馏效率的提高并不显著,而馏出速度则会大慢。

### 3. 分馏柱的保温

最理想的分馏是在绝热的情况下操作,过多的散热不仅会影响分离效率,甚至会因柱内冷凝液太多不能顺利流回蒸馏瓶而造成液泛。为保证良好的保温,常用抽空的镀银夹层玻璃柱为绝热分馏柱,或用分段电热保温,严格控制分馏柱外温度,使之与柱内温度基本相等。

对于精密分馏柱的实际分馏效率,可用理论板数作为衡量指标之一。理论板数可用某些已知二元混合物的分馏来测定。常用的二元混合物有正庚烷-甲基环己烷、2,2,4-三甲基戊烷-甲基环己烷、苯-二氯乙烷、苯-四氯化碳等。这些混合物近乎理想溶液,且不形成共沸物,具有适当的沸点差,其组成易于用折射率等性质准确地测定。在全回流条件下,分馏柱的理论板数( $n$ )可用下式算得:

$$n = \frac{1}{\log \alpha} \left[ \log \left( \frac{x_a}{1 - x_a} \right) \cdot \left( \frac{1 - x_0}{x_0} \right) \right]$$

式中  $\alpha$  为相对挥发度,  $x_a$  为轻组分在柱顶液相中的摩尔分率,  $x_0$  为轻组分在柱底液相中的摩尔分率。

## 二、分子蒸馏

石油中重质组分的沸点很高,在一般能达到的减压条件下进行蒸馏(残压达到 0.1kPa 左右),也只能蒸馏出相当于常压沸点为 530℃ 以下的馏分。如再继续提高蒸馏温度,油样就会发生分解。因此,对于这部分高沸馏分,就需要用分子蒸馏(Molecular distillation,也称短程蒸馏,Short path distillation)。

### 1. 分子蒸馏原理

根据气体分子运动论,气体分子在两次连续碰撞间所行经的距离称为自由程。由于分子的混乱运动,所以自由程也是不断地无规则地变化,其平均值则称为平均自由程,以符号  $\lambda$  表示:即:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2}$$

式中  $n$  为每 mL 气体中它的分子数,  $d$  为分子的直径。

因平均自由程与  $n$  成反比,而  $n$  又与压力  $p$  成正比,故平均自由程与压力成反比。当压力越低时,分子在单位时间内碰撞次数越少,因而其平均自由程便越大。

对于石油中较大的分子,在 0.1Pa 的高真空下,其平均自由程可达到 10cm 左右。在这样低的压力下加热油样,其液相表面的分子会蒸发逸出。如在与液相表面距离小于其平均自由程处设置一温度较低的表面,则从液相表面逸出的分子会在这个冷表而上冷凝。由此可见,分子蒸馏的特点是:蒸馏时的温度并没有达到所分离物质在该压力下的沸点,只有依仗液相的表而蒸发。这样,便可避免因温度过高而造成分解。

### 2. 分子蒸馏设备

分子蒸馏设备的类型很多,图 4-1-1 所示为其中之一。如图所示,分离的物料以等速引入处于高真空下的热蒸发表面,中间设一转辊以保证液体以均匀薄层向下流动。蒸发出的物质在中心的冷表而上冷凝流出而收集。为避免重质原料分解,其加热温度最高不超过 250℃,而冷却表面的温度约为 60℃。这样,在压力为 0.1Pa 条件下,可将相当于常压沸点为 700℃ 以下的

高沸馏分蒸出。在蒸馏时,也可以采取改变温度或压力的方法,根据需要切取若干馏分。

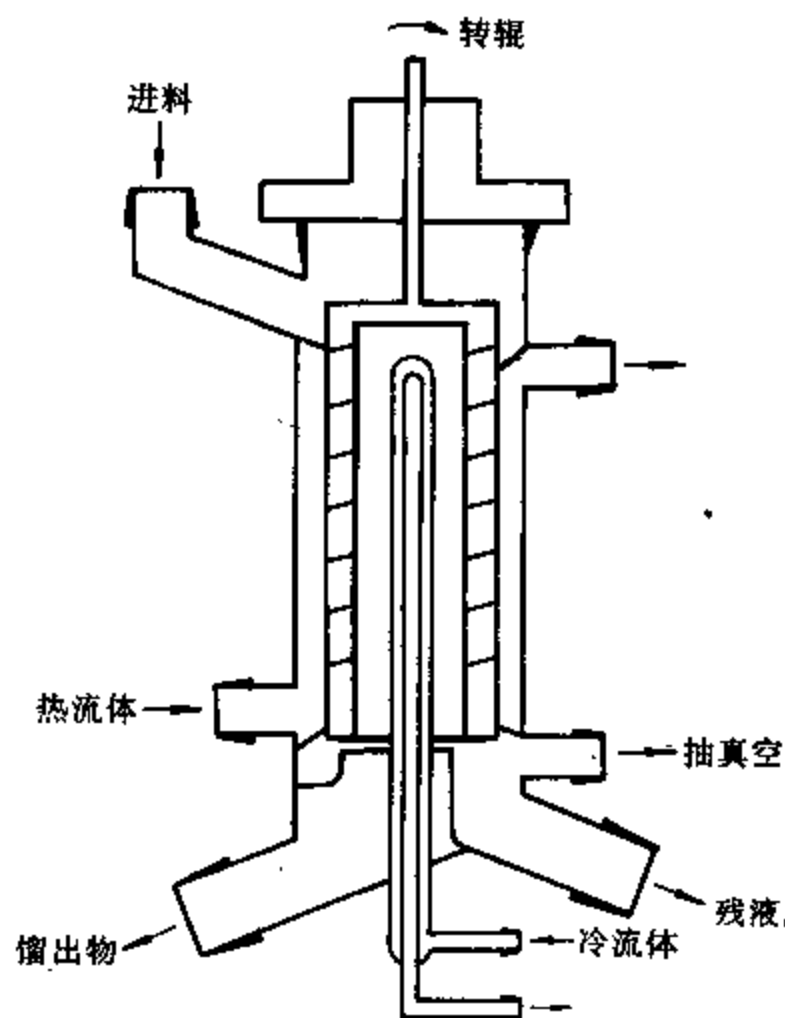


图 4-1-1 分子蒸馏装置示意图

## 第二节 气相色谱法

色谱法是俄国科学家茨维特于 1906 年首创的,目前已广泛用来作为一种分离和分析多组分混合物的有效方法。按照流动相的状态可分为气相色谱法(Gas chromatography,简称 GC)和液相色谱法(Liquid chromatography,简称 LC)两大类。气相色谱法始于 1952 年,由于其分离效能高、灵敏度高、分析速度快、样品用量少,已成为石油、化工科研和生产中必不可少的分析手段。

### 一、气相色谱法原理

气相色谱法是利用试样中各组分在色谱柱的流动相和固定相之间具有不同的分配系数(即在固定相上具有不同的吸附值或溶解度)来进行分离的。被分离的混合物在进样口气化为气体后,由载气(流动相)携带进入色谱柱,由于载气的不断冲洗而向下游移动,其中吸附(或溶解)能力最弱的组分向下游移动的速度最快,而吸附(或溶解)能力最强的组分则向下游移动的速度最慢。经过一定的柱长后,由于组分在色谱柱中反复多次的分配,即使原来性质差异很小的组分,也能分开。这样,试样中各组分便能按其吸附(或溶解)能力由弱到强依次流出,从而使各组分得以分离。

图 4-2-1 是个示意的气相色谱图,其中有二个色谱峰,表明该进样混合物中有两个组分。从进样到色谱峰流出极大值时的时间叫做该组分的保留时间( $t_R$ )。在特定的固定相及实验条件下,每一个组分都有一个特定的保留时间,可以用它来作为定性指标。峰高反映了检测器的响应。没有色谱峰的地方所画的平线称为基线。

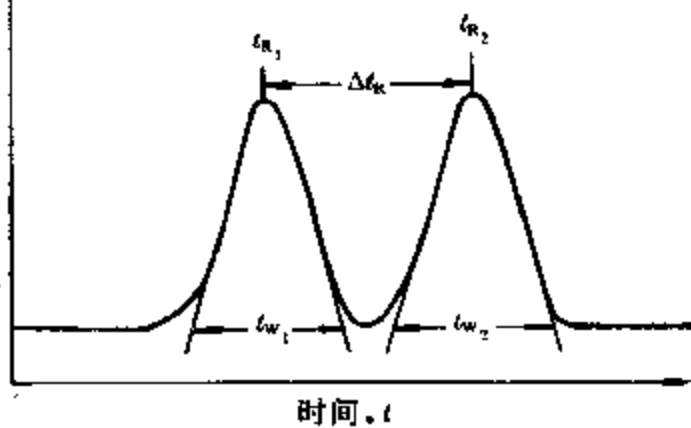


图 4-2-1 气相色谱示意图

要对混合物中各组分进行定性和定量,它们的谱峰之间必须有足够大的距离,同时色谱峰必须很窄,才能达到完全分离的目的。色谱峰之间的距离是由物质在两相间的分配系数决定的,而峰的宽窄则由柱效率所决定。分辨率( $R_s$ ,又称分离度)是定量描述混合物中相邻两组分在色谱柱中分离情况的主要指标,它是相邻两谱峰中心间的距离与两谱峰的平均宽度之比,即:

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{1}{2}(t_{w1} + t_{w2})}$$

式中  $t_w$  为色谱峰峰底的宽度。显然,  $R_s$  越大就意味着这两个组分分离得越好,当  $R_s \geq 1.5$  时,两组分即可完全分离。

## 二、气相色谱仪

气相色谱仪主要是由载气系统、进样器、色谱柱、检测器及数据处理系统等组成(见图 4-2-2)。

### 1. 载 气

气相色谱所用的流动相载气一般由高压气瓶供给,常采用的载气有氢气、氮气、氦气或氩气,可根据不同的分析对象进行选择。为保证分析的准确性,载气还常需要通过过滤器、干燥管、净化器等以除去其中的杂质(水、氧及硫化物等)。

### 2. 色谱柱

色谱柱是气相色谱的核心部分,样品中各组分是在色谱柱中得到分离的。

色谱柱分为填充柱及开管柱两大类。目前应用的以填充柱为主。填充柱中装有

均匀涂布以固定液的很细的担体或吸附剂。开管柱则不用填料,其色谱柱是将固定液直接均匀地涂渍在柱的内壁而制成。色谱柱的长度有的只有几 cm,长的可达 100m。用作制备色谱仪的柱径大者可达 5cm 以上,而毛细管色谱柱柱径则只有 0.2mm。柱材料可以是不锈钢、玻璃、石英或是聚四氟乙烯等。

### 3. 固定相

气相色谱中所用的固定相大致分为三类:固体固定相、液体固定相和新型合成固定相。

#### (1) 固体固定相

固体固定相用于气-固色谱仪,一般采用固体吸附剂,主要用于分析永久性气体和一些低沸点的气体混合物。常用的固体吸附剂有活性炭、硅胶、氧化铝和分子筛。这类吸附剂在使用时均需进行预处理,使其活化。

#### (2) 液体固定相

液体固定相用于气-液色谱仪,是气相色谱中应用最广的。液体固定相是由惰性载体和涂在惰性载体表面上的固定液组成。

① 载体 也称为担体,为多孔性固体颗粒,起支持固定液的作用。载体必须有较大的比表面积及良好的热稳定性;对试样无吸附性,无催化性;具有一定的粒度和规则的形状(最好是球形),并有一定的机械强度。气相色谱用的载体,大致可分为硅藻土型和非硅藻土型两类。硅藻土是由硅藻的硅质细胞壁组成的一种生物化学沉积物岩,质软而多孔。硅藻土型载体由天然硅藻土煅烧而成,有红色和白色两种,在使用前尚需经预处理。非硅藻土型载体有玻璃珠及聚四氟乙烯等,但其应用范围较小。

② 固定液 对固定液的要求是:挥发性小,热稳定性高,化学稳定性好,对试样有适当的溶解能力和较高的选择性。一般的固定液都是高沸点的有机化合物,其中以硅酮类为主,常用的固定液有表 4-2-1 所列的十余种。表中所列麦氏常数是表示固定液极性的特征常数,此数值越大表示其极性越大。在进行分析时,需根据样品的性质选用。涂渍固定液时,需把它溶于适当的溶剂中,并使溶液附于载体上,然后将溶剂蒸发掉,再在一定温度下通载气老化,使其性能

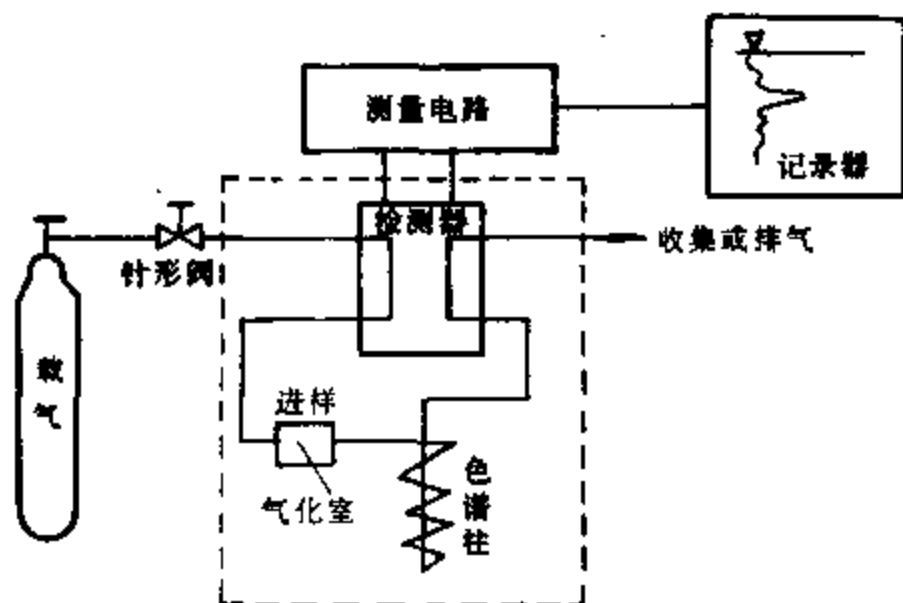


图 4-2-2 气相色谱仪流程示意图

稳定。

### (3) 新型合成固定相

近年来出现了多种新型的合成固定相,其中如由苯乙烯和二乙烯苯共聚而成的高分子多孔微球,它起着载体与固定液的双重作用,样品组分可直接在其表面上进行分配。

表 4-2-1 气相色谱常用的固定液

固定液商品名称	最高使用温度,℃	化 学 成 分	麦氏常数总和
异三十烷	150	碳氢化合物	0
SE-30	350	甲基硅酮	217
OV-101*	350	甲基硅酮	229
OV-3	350	10%苯甲基硅酮	423
Dexsil	450	二甲基硅酮	474
OV-7	350	20%苯甲基硅酮	592
OV-11	350	35%苯甲基硅酮	786
DC-710	300	50%苯甲基硅酮	827
OV-17*	300	50%苯甲基硅酮	884
OV-32	350	65%苯甲基硅酮	1075
QF-1	250	三氟丙基甲基硅酮	1500
OV-210*	275	三氟丙基甲基硅酮	1520
XE-60	275	25%氟乙基甲基硅酮	1785
OV-225	300	25%氟丙基 25%苯甲基硅酮	1813
Carbowax-20M*	250	聚氧乙烯	2308
DEGA	200	聚氧乙烯己二酸酯	2673
DEGS*	225	聚氧乙烯丁二酸酯	3430
TCEP	175	三氟乙氧基丙烷	4145
OV-275*	250	氟丙基,硅酮	4219

\* 最常用的固定液。

## 4. 检测器

气相色谱仪最常用的检测器有热导检测器(Thermal conductivity detector,简称 TCD)和火焰离子化检测器(Flame ionization detector,简称 FID)两种。

### (1) 热导检测器

热导检测器结构简单、稳定性好,对可挥发的有机物和无机物均可进行分析。适合于含量为常量至几十 ppm 组分的分析。热导检测器的依据是不同物质具有不同的导热系数。

这种检测器通常是用导热系数大的氢气或氦气作载气。其热导池是由参考池和测量池组成,其中各装有一根电阻相等的钨丝、白金丝或热敏电阻等热敏元件,并把它们作为两个臂接入电桥。参考池中只有载气通过,测量池接在色谱柱之后,除载气外,还有从柱中流出的试样组分通过。由于样品组分和载气的导热系数不同,从热敏元件上带走的热量也不同,这样使热敏电阻的温度发生变化,随之引起电阻的变化,从而破坏了电桥的平衡而有信号输出。其响应值与流出组分的浓度基本成线性关系。热导检测器及双臂热导池的原理如图 4-2-3 所示:

### (2) 火焰离子化检测器



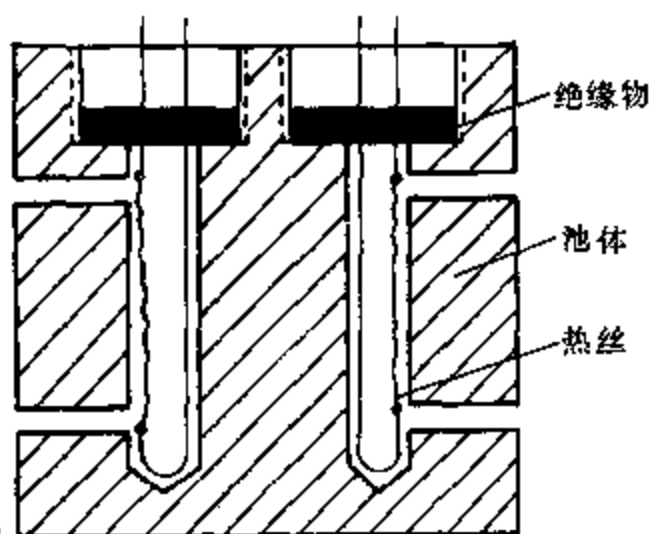


图 4-2-3 热导检测器及双臂热导池电路原理图

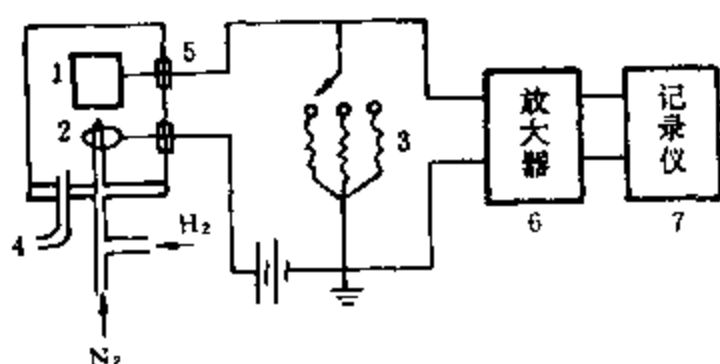


图 4-2-4 火焰离子化检测器原理图

1—收集极;2—极化极;3—高电阻;4—空气入口;5—绝缘器;6—放大器;7—记录仪

用火焰离子化检测器检测。

至于裂化气,其组成比较复杂,其中的乙烷和乙烯、1-丁烯和异丁烯、顺丁烯和丁二烯都是较难用一般色谱柱进行分离的物质对。对于它们,如用化学键合固定相(如十二醇-多孔硅珠)则可得较为满意的结果(见图 4-2-5)。联合采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填充毛细管柱、5A 分子筛柱及碳分子筛柱,也可以快速分离裂化气中  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  的全部组分。

对于含有永久性气体及烃类气体的炼厂气的分离,常需用多柱、多阀系统,如可用癸二腈、有机多孔聚合物及 13X 分子筛柱子按一定的程序进行。

## 2. 石油轻馏分的分析

石油中沸点在  $200^\circ\text{C}$  以下的轻馏分中所含烃类的数目达数百个,其中主要的组分约有 100 至 150 个(占总体积的 90%),因此要分离鉴定出这么多的化合物必须用高效的色谱柱,至于裂化汽油则组成更为复杂,其分析也就更为困难。

火焰离子化检测器又称氢焰检测器,它适用于可挥发的含碳氢的有机物质,其检测的灵敏度高于热导检测器。其原理如图 4-2-4 所示。氢气与载气混合通过由不锈钢(或白金)制成的喷嘴,再与空气混合后点火,即能燃烧成氢火焰。当有机物进入火焰时,即发生离子化反应,生成许多正离子。如果在火焰上加一电场,正离子就会流向负极(收集极)形成离子流,再经过高电阻变成电压信号,放大后即可在记录仪上显示出来。

除上述两种检测器外,还有火焰光度检测器、电子捕获检测器、热离子检测器等等,它们各有其特定的用途。

## 三、气相色谱法在石油工业中的应用

### 1. 气体分析

#### (1) 永久性气体及低分子烃类

可用分子筛、活性炭或聚苯乙烯型有机填料。最常用的分子筛是 5A 型及 13X 型,但分子筛的缺点是它能吸附  $\text{CO}_2$  及水分,并在吸附一定量以后失去活性。有机高聚物可以分离水、空气及各种低分子的烃类。碳分子筛是一种新的固定相,它可以分离  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$ 。

#### (2) 烃类气体

天然气中的烃类组成比较简单,多数气液色谱柱都可以用于这类样品的分析,如用非极性的异三十烷色谱柱即可对  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  的烃类进行很好的分离。若要对油田气或天然气进行全分析,则需联合采用两台色谱仪,一台装有 5A 分子筛、邻苯二甲酸二乙酯两根色谱柱,用热导检测器检测;另一台装有 OV-101 色谱柱,

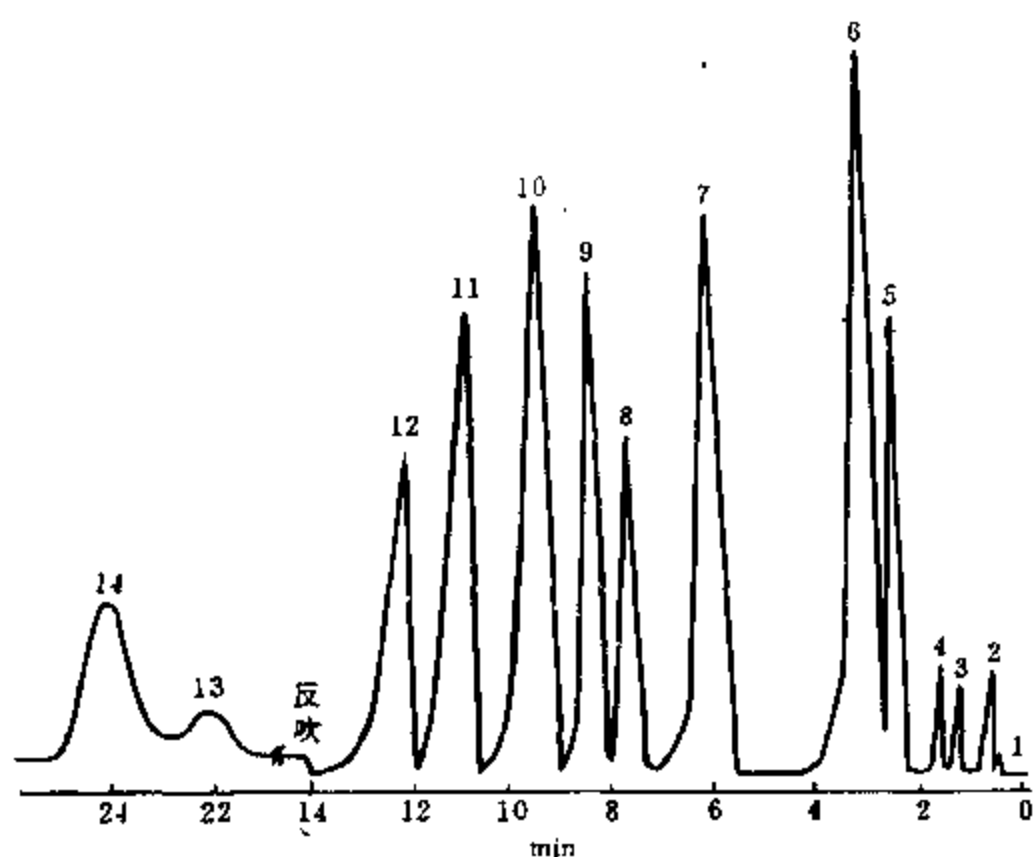


图 4-2-5 裂化气色谱图

1—空气；2—甲烷；3—乙烯；4—乙烷；5—丙烷；6—丙烯；  
7—异丁烯；8—正丁烷；9—正丁烯；10—异丁烯；11—反丁烯；  
12—顺丁烯；13、14—碳五合峰



图 4-2-6 工业二甲苯色谱图

### (1) 单体烃分析

分析汽油中的单体烃组成均需用毛细管色谱柱。早期使用的固定液为异三十烷，但它易于流失，柱寿命较短。近年来，多采用 OV-101 高沸点硅油为固定液。这样，用程序升温的方法可从直馏汽油中测得一百多种烃类化合物的含量。

### (2) 芳烃分析

由于芳烃具有极性，所以可以采用极性很强的 OV-275 等固定液，将样品中非芳烃部分先行分出，各个芳烃组分也可以得到分离。对于工业二甲苯，可以采用有机皂土和邻苯二甲酸二壬酯混合固定液，从其中分出各个异构体，分析结果如图 4-2-6。

### (3) 烷烃、环烷烃的测定

13X 分子筛具有分离烷烃和环烷烃的特殊效能，目前大多用它来测定汽油中各个碳数的烷烃和环烷烃的含量。但需先行脱除所含芳烃，以避免干扰，同时此法不能用于含烯烃汽油的分析。

### (4) 饱和烃、烯烃及芳烃的族组成分析

对于含烯烃的裂化汽油，在分离柱中用 N,N'-( $\alpha$ -氰乙基)甲酰胺为固定液，在吸收柱中装入涂有高氯酸及高氯酸汞的载体。先使试样进入分离柱，分出饱和烃及烯烃，经反吹得芳烃的含量；再将试样进入吸收柱，则仅有饱和烃流出。烯烃含量可由两次进样的差值求得。

### (5) 汽油中的含硫及含氮化合物的分析

分析汽油中的含硫及含氮化合物，可以用火焰光度检测器及热离子检测器。为了不使烃类干扰，分析时必须用高效色谱柱。

### 3. 石油中间馏分及重馏分的分析

随着石油馏分沸程的增高，其组成也相应复杂化，即使用高效色谱柱，也难以做到各单体的分离。这个问题可以通过两种途径来解决：一种是仍用高效色谱柱，但仅就其中分离较好的组分进行定量；另一种是先分离，再进行色谱分析。例如：

#### (1) 正构烷烃的分析

可先用 5A 分子筛吸附或尿素络合方法从样品中分离出正构烷烃，然后再进行碳原子数不同的正构烷烃分析。近代高效色谱柱的发展，提供了直接分析 500℃ 以下馏分中正构烷烃的可能性，图 4-2-7 为用 OV-101 毛细管柱得到的某原油 350~500℃ 馏分中正构烷烃的色谱图。

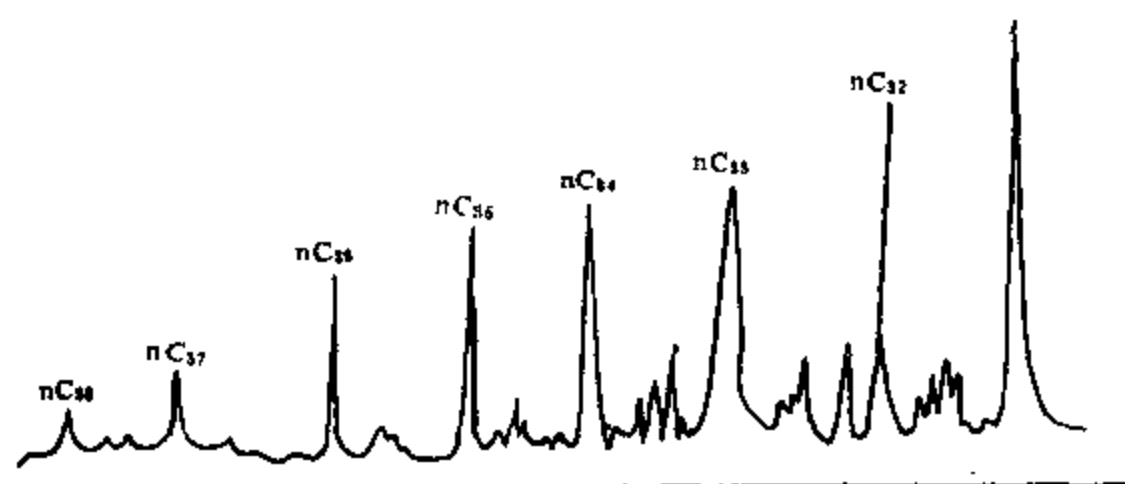


图 4-2-7 某原油 350~500℃馏分中的正构烷烃

(2) 生物标志物的分析  
生物标志物中类异戊二烯烷烃的色谱分析与正构烷烃的分析基本相似。三萜烷及甾烷的分析比类异戊二烯烷烃的分析更为复杂, 必须先将正构及异构烷烃分离掉。

#### 4. 气相色谱在石油标准测定方法中的应用

为了便于快速测定油品的性质或在线控制油品的质量, 现越来越多地用色谱组成数据来关联油品的各种性质, 诸如馏分组成、族组成、辛烷值、冰点、相对密度、苯胺点、蒸气压、闪点等。下面仅就用气相色谱关联油品馏分组成的方法, 即模拟蒸馏(Simulated distillation)作一简要介绍。

借助气相色谱法模拟蒸馏, 用少量样品即可快速得到轻油品的恩氏蒸馏曲线或 538℃以下的原油实沸点蒸馏曲线。模拟蒸馏采用的是以甲基硅酮等为固定液的分辨率较小的色谱柱, 在程序升温过程中油样中的烃类能按其沸点顺序分离。实践证明, 在此类非极性固定液上, 正构烷烃的保留时间及保留温度与其沸点呈良好的线性关系, 如图 4-2-8。

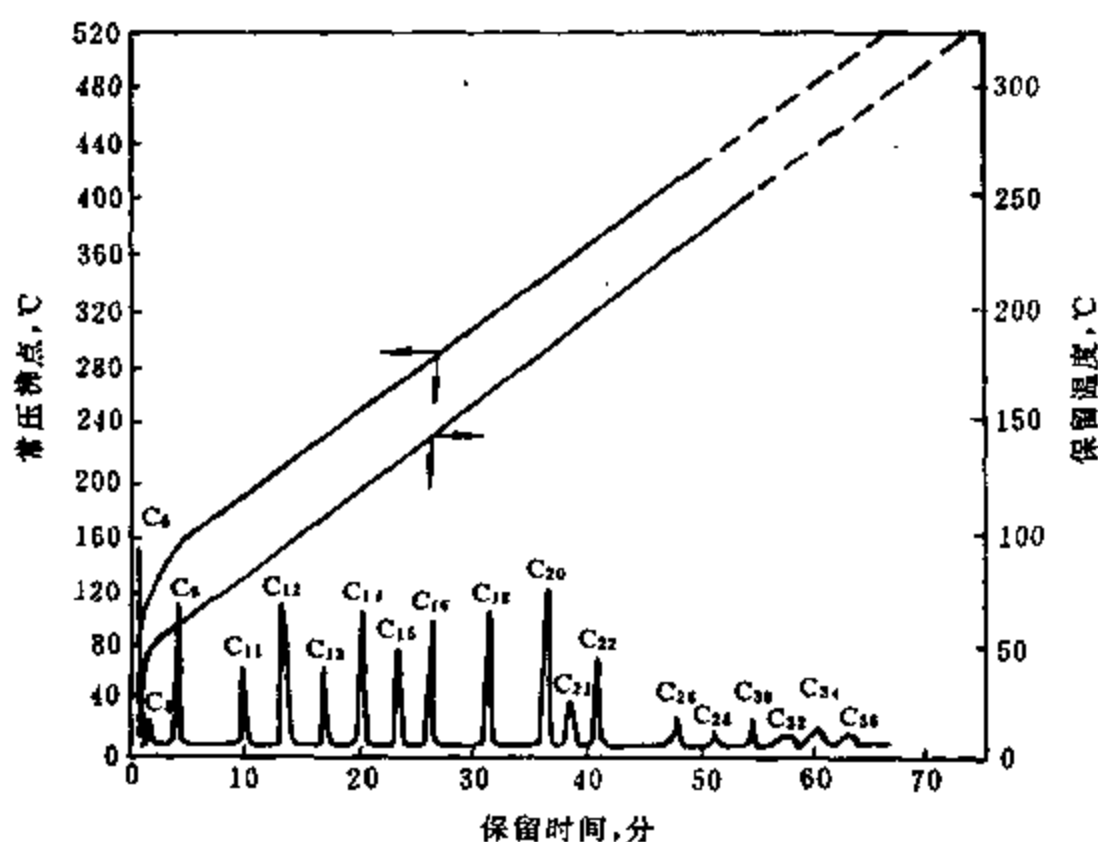


图 4-2-8 烃类沸点与保留时间及保留温度的关系

在分析前, 先用一个含有一系列正构烷烃的标准样, 作出保留时间与沸点间的校正曲线, 火焰离子化检测器及热导检测器均可使用。

将进样所得的色谱曲线下的面积分段积分, 并由校正曲线得到相应的沸点范围, 这样即可画出模拟蒸馏曲线。图 4-2-9 为羊三木原油减压馏分的模拟蒸馏结果和实沸点蒸馏曲线对比, 表明两者相当一致。

#### 5. 裂解色谱

裂解色谱是用一个裂解器作为进样器, 将一些高分子材料或其它难挥发的样品, 在裂解器中在严格控制的操作条件下加热裂解为易挥发的低分子化合物, 再随载气进入色谱仪进行分离和鉴定。由于这些裂解生成的低分子化合物的组成和相对含量与被测物质的组成结构有一定的对应关系, 因此每种物质在一定条件下的裂解色谱图具有其各自的特征, 通常称为指纹图, 它们可以作为定性依据。据此, 还可利用裂解色谱中能反映某物质组成结构的特征化合物, 定性和定量地分析混合物中各组分。

裂解器有管式炉和居里点裂解器(高频感应加热裂解器)两种, 后者的升温时间短(0.2s

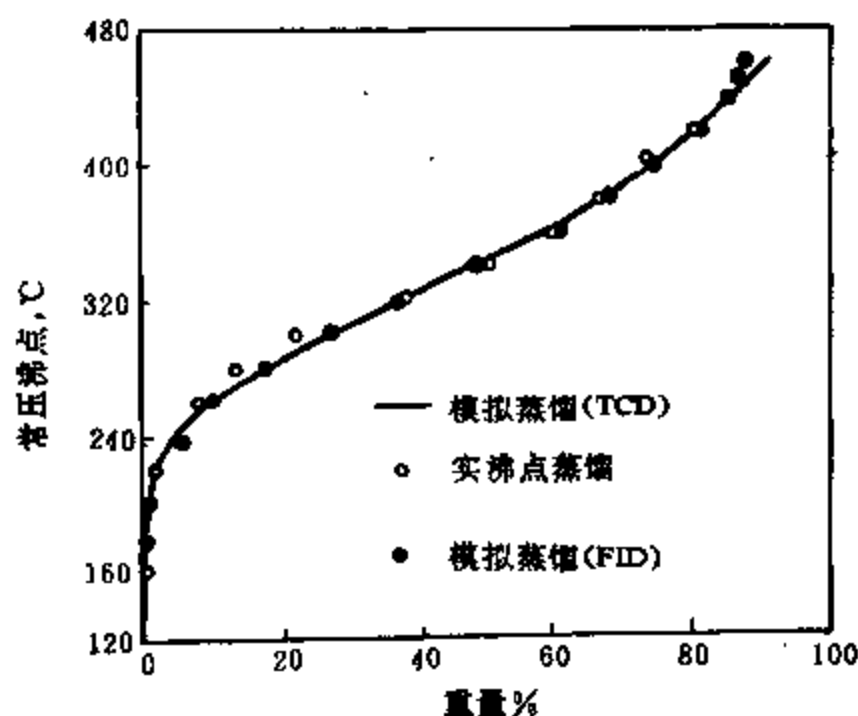


图 4-2-9 羊三木减压馏分油实沸点蒸馏结果及模拟蒸馏曲线

以内),可将二次反应减少到最低程度,是较为理想的裂解器。

裂解色谱可用于分析减压渣油和干酪根等。

### 第三节 液相色谱法

以液体为流动相的一类色谱统称为液相色谱。和气相色谱法一样,液相色谱法也是一种十分重要的分离和分析方法。液相色谱法包括柱色谱法、薄层色谱法及纸色谱法等。近年来还出现了

在分离效率、分析速度及操作自动化方面都具有显著优越性的高效液相色谱仪。本节重点介绍经典的柱色谱法及其在石油生产及科研中的应用。

在液相色谱仪中,样品是在溶液状态下进行分离的,不象气相色谱仪那样,需要对样品进行气化,这就使得它的分离对象不受沸点的限制,能对挥发性低和热稳定性不良的样品进行分析。在液相色谱法中,不仅可选用各种各样的固定相,还可以根据需要改变流动相,以取得更好的分离选择性。在样品回收方面,液相色谱法也比气相色谱法更为容易和方便。

总之,液相色谱法和气相色谱法各有其特点和应用场合,是相互补充的。

液相色谱法按其分离原理的不同,可分为液固吸附色谱法、分配及键合相色谱法、离子交换色谱法、凝胶渗透色谱法等。

#### 一、液固吸附色谱法

##### 1. 概述

液固吸附色谱法(Liquid-solid adsorption chromatography,简称 LSAC)是最早应用的一种液相色谱法,它是基于样品分子与吸附剂(如硅胶,氧化铝等)表面和流动相液体之间相互作用的不同而进行分离的。样品中各类极性不同的分子在吸附剂上的吸附能力的强弱是不同的,在此类色谱仪中分离时,样品中极性最弱的先行流出,随后按极性由弱到强依次分离。其极性大小的顺序通常为:

饱和烃<烯烃<芳香烃≈有机卤化物<硫化物<醚<硝基化合物<酯≈醛≈酮<醇≈胺<砜<亚砜<酰胺<羧酸。

可见,以油品为样品进行液固吸附色谱分离时,最先流出的是非极性的饱和烃(烷烃及环烷烃),接着是芳香烃,此后才是非烃化合物。

##### (1) 吸附剂

常用的吸附剂主要是硅胶和氧化铝,其粒度根据需要而定,使用前需按一定的条件进行活化。所用的硅胶有细孔的和粗孔的之别,凡平均孔半径在 1~2nm 以下者为细孔硅胶,在 4~5nm 以上者为粗孔硅胶。色谱仪用的氧化铝一般为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,它又有中性、酸性和碱性的三种。

此类吸附剂吸附水后其活性下降,所以可用控制其吸附水量来调节其活性,以达到所需的分离效果。有时还可根据需要,用外加药剂的方法对硅胶或氧化铝进行改性,以满足某些特殊的分离要求。

## (2) 流动相

在液固吸附色谱法中,选择合适的流动相(溶剂)是非常重要的,选择的原则除溶剂与样品必须互溶、溶剂与样品的各组分易于分离以及粘度较低、无腐蚀性等以外,还必须考虑它对样品分离的影响。溶剂对样品分离的影响可用溶剂强度参数 $\epsilon^{\circ}$ 来定量地表示。 $\epsilon^{\circ}$ 值大表明该溶剂的洗脱能力强,易将极性较强的组分从吸附剂表面洗脱下来。表 4-3-1 为以氧化铝为吸附剂时,各种常用溶剂的溶剂强度参数 $\epsilon^{\circ}$ 值。

表 4-3-1 在氧化铝上的溶剂强度参数

溶 剂	溶剂强度参数 $\epsilon^{\circ}$	溶 剂	溶剂强度参数 $\epsilon^{\circ}$
正戊烷	0.00	二氯甲烷	0.42
异辛烷	0.01	二氯乙烷	0.44
正庚烷	0.04	四氢呋喃	0.45
环己烷	0.04	乙酸乙酯	0.58
二甲苯	0.26	吡 啶	0.71
甲 苯	0.29	异丙醇	0.82
苯	0.32	乙 醇	0.88
氯 仿	0.40	甲 醇	0.95

有的情况下,用单一的溶剂并不能满足要求,这时便可采用二元或三元混合溶剂,用改变溶剂组成的方法调整其洗脱能力,以达到所要求的分离效果。

## 2. 液固吸附色谱法在石油分析中的应用

### (1) 测定石油轻馏分的族组成

所用的色谱柱内径为 1.6mm,要求各处的内径值比较均匀,长度为 1230mm。装入经活化的细孔硅胶后,将含有荧光指示剂的试样加入,再用异丙醇作为顶替剂,使石油轻馏分中各种烃类按其吸附性能的强弱进行分离。流于最前方的为饱和烃,随后依次为烯烃和芳烃。在紫外光的照射下,在色谱柱上可显示出颜色不同的芳烃(蓝色)、烯烃(淡绿色)及饱和烃(无色)谱带。这样,便可依据每段谱带的相对长度来计算其含量。

此法除了可应用于汽油分析外,还适用于煤油及轻柴油的分析,但不适用于焦化汽油及焦化柴油分析。

### (2) 测定煤油、柴油馏分中芳香烃的含量

以硅胶为吸附剂,用适当的溶剂序列,可将煤油、柴油中的芳烃与饱和烃及胶质分离开。如果只测定总芳烃含量,可用石油醚-苯-苯/乙醇溶剂序列。如尚须将芳烃分为轻芳烃、中芳烃及重芳烃,那就需在石油醚之后用苯含量为 5%、10%、15%和 25%的一系列苯-石油醚混合溶剂进行梯度冲洗,最后以流出物的折射率来确定其各组分的含量。各组分的折射率范围如表 4-3-2 所示。

### (3) 双吸附剂法测定润滑油的潜含量

表 4-3-2 煤柴油各色谱组分的折射率范围

色谱组分	折射率范围, $n_D^{20}$	色谱组分	折射率范围, $n_D^{20}$
饱和烃	<1.49	中芳烃	1.53~1.59
轻芳烃	1.49~1.53	重芳烃	>1.59

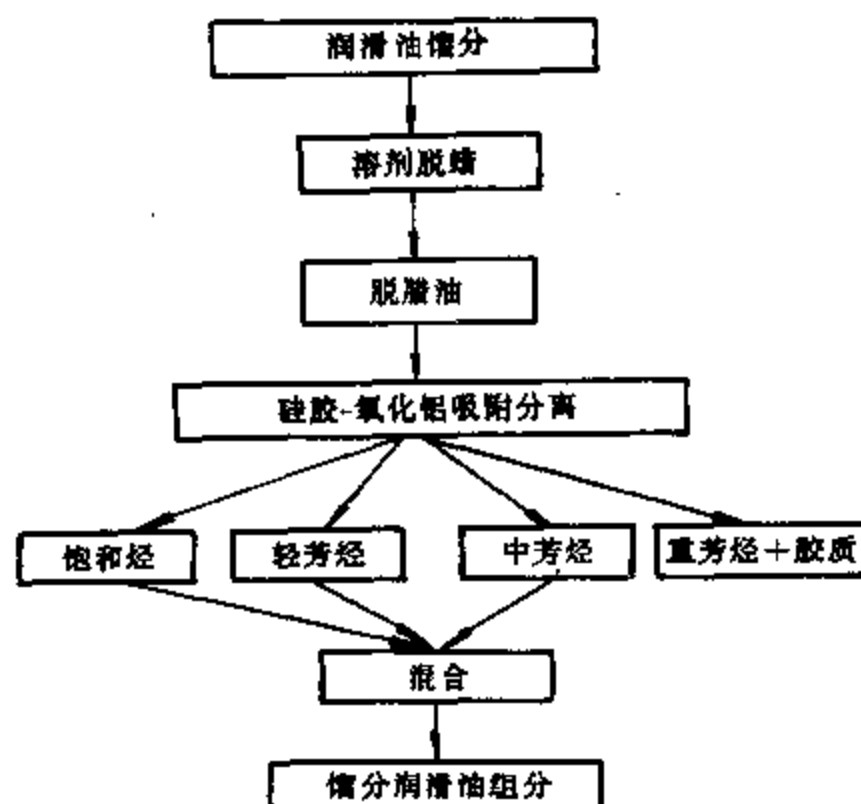
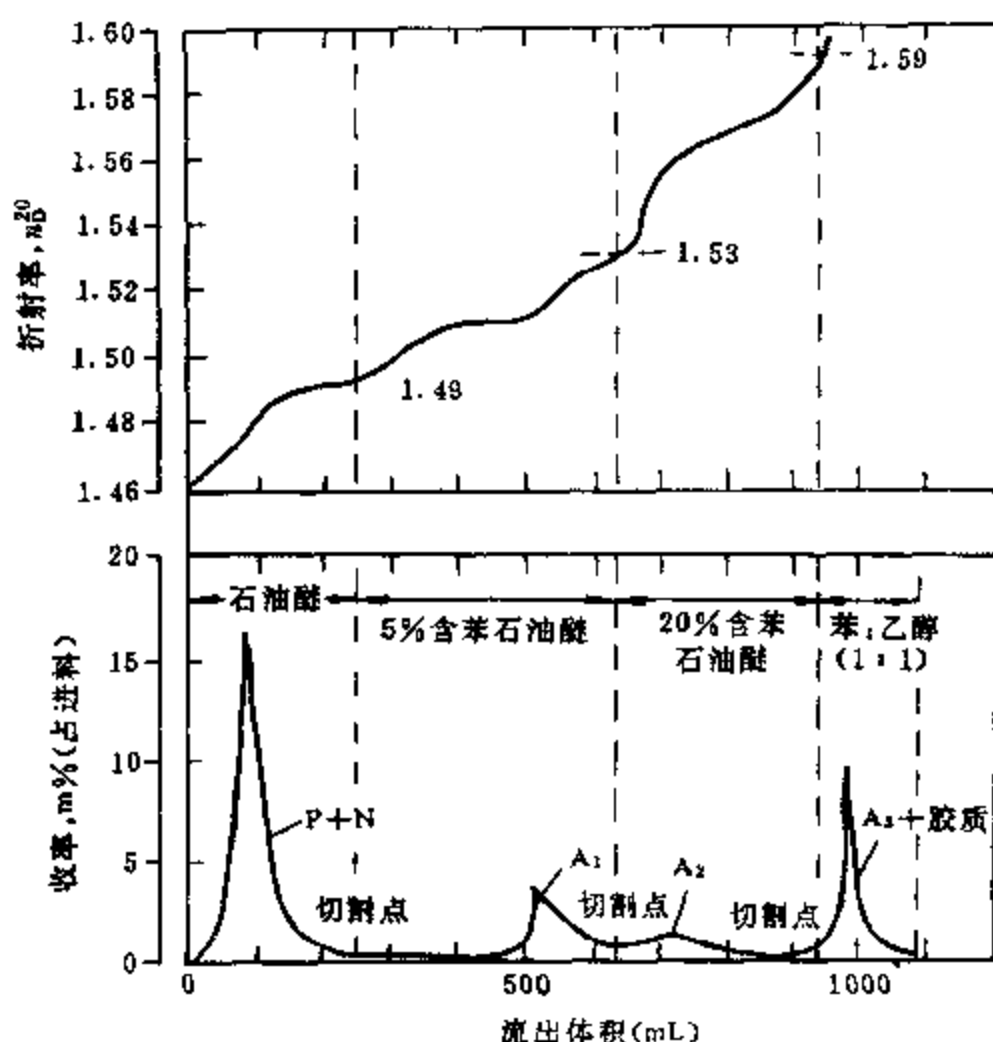


图 4-3-1 馏分润滑油潜含量分析流程

图 4-3-2 馏分润滑油硅胶-氧化铝  
吸附分离的典型曲线

本法适用于测定 350~500℃ 馏分中的润滑油潜含量。所用试样需先在低温(-20℃)下进行溶剂脱蜡。色谱柱下半段填充中性  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，上半段填充细孔硅胶。用石油醚、苯/石油醚(5/95, v/v)、苯/石油醚(20/80, v/v)及苯/乙醇(50/50, v/v)四种溶剂顺次相应冲洗出饱和烃(P+N)、轻芳烃( $A_1$ )、中芳烃( $A_2$ )、重芳烃( $A_3$ )及胶质，其中饱和烃、轻芳烃和中芳烃三个组分之和(P+N+ $A_1$ + $A_2$ )即为该试样中的润滑油潜含量。图 4-3-1 为馏分润滑油潜含量分析流程，图 4-3-2 为此类吸附色谱分离的典型曲线。

当测定渣油中的润滑油潜含量时，所用的方法大同小异。其不同之处是：①吸附剂只用氧化铝一种；②色谱柱需有保温水套，以免固态烃析出；③在色谱分离后才进行脱蜡。最后，根据需要以 P+N+ $A_1$  或 P+N+ $A_1$ + $A_2$  的脱蜡油作为渣油润滑油的潜含量。

#### (4) 减压渣油的四组分分离

对减压渣油先用正庚烷(30mL/g 试样)沉淀出正庚烷沥青质(Asp.)，然后再以含水 1% 的中性  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为吸附剂进行吸附色谱分离，用石油醚、苯和苯/乙醇(50/50, v/v)为溶剂顺次冲洗出饱和分(S)、芳香分(A)和胶质(R)。习惯上常将这四个组分的英文名称的第一个字母组合起来，称之为 SARA 分离法。其分离流程如图 4-3-3 所示。

#### (5) 减压渣油的六组分及八组分分离

石油大学提出的六组分分离法的特点是：先将试样用正戊烷为溶剂分出正戊烷沥青

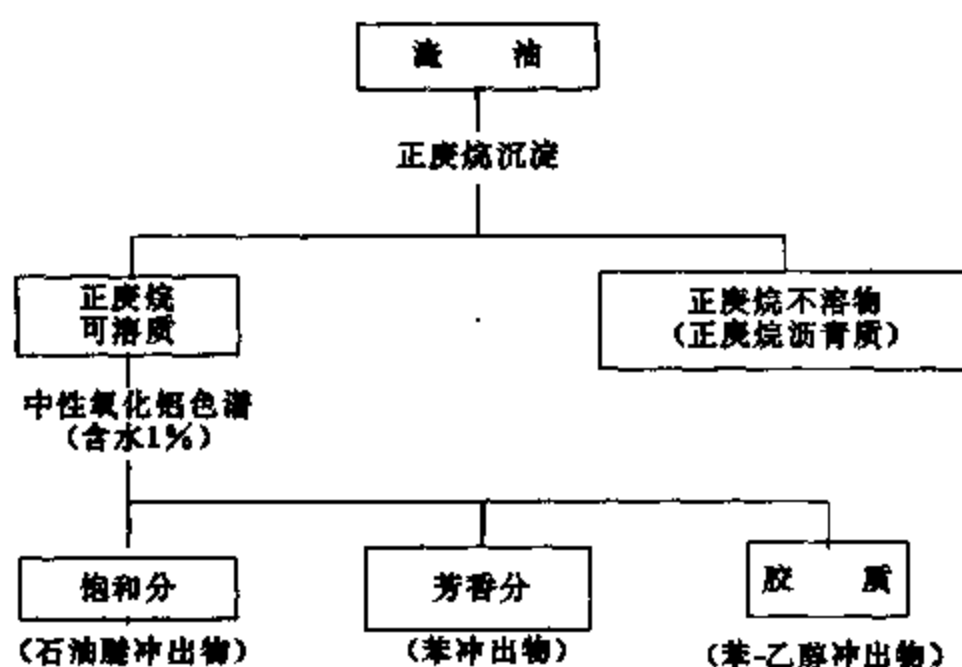


图 4-3-3 渣油四组分分离流程

质,然后用含水 5% 的中性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为吸附剂,依次用正庚烷、正庚烷/苯(85/15,v/v)、正庚烷/苯(50/50,v/v)、苯、苯/乙醇(50/50,v/v)进行冲洗得到五个组分,其中组分 1 为饱和分和部分芳香分的混合物,组分 2 为重芳烃,组分 3、4、5 相应为轻胶质、中胶质和重胶质。

如有需要,还可用水 1% 的氧化铝为吸附剂用梯度冲洗法把渣油中的芳烃分离为轻芳烃、中芳烃和重芳烃,这和上述的六组分分离相结合即可得到渣油的八组分(即饱和分、轻芳烃、中芳烃、重芳烃、轻胶质、中胶质、重胶质、戊烷沥青质)组成。

渣油八组分分离流程见图 4-3-4。

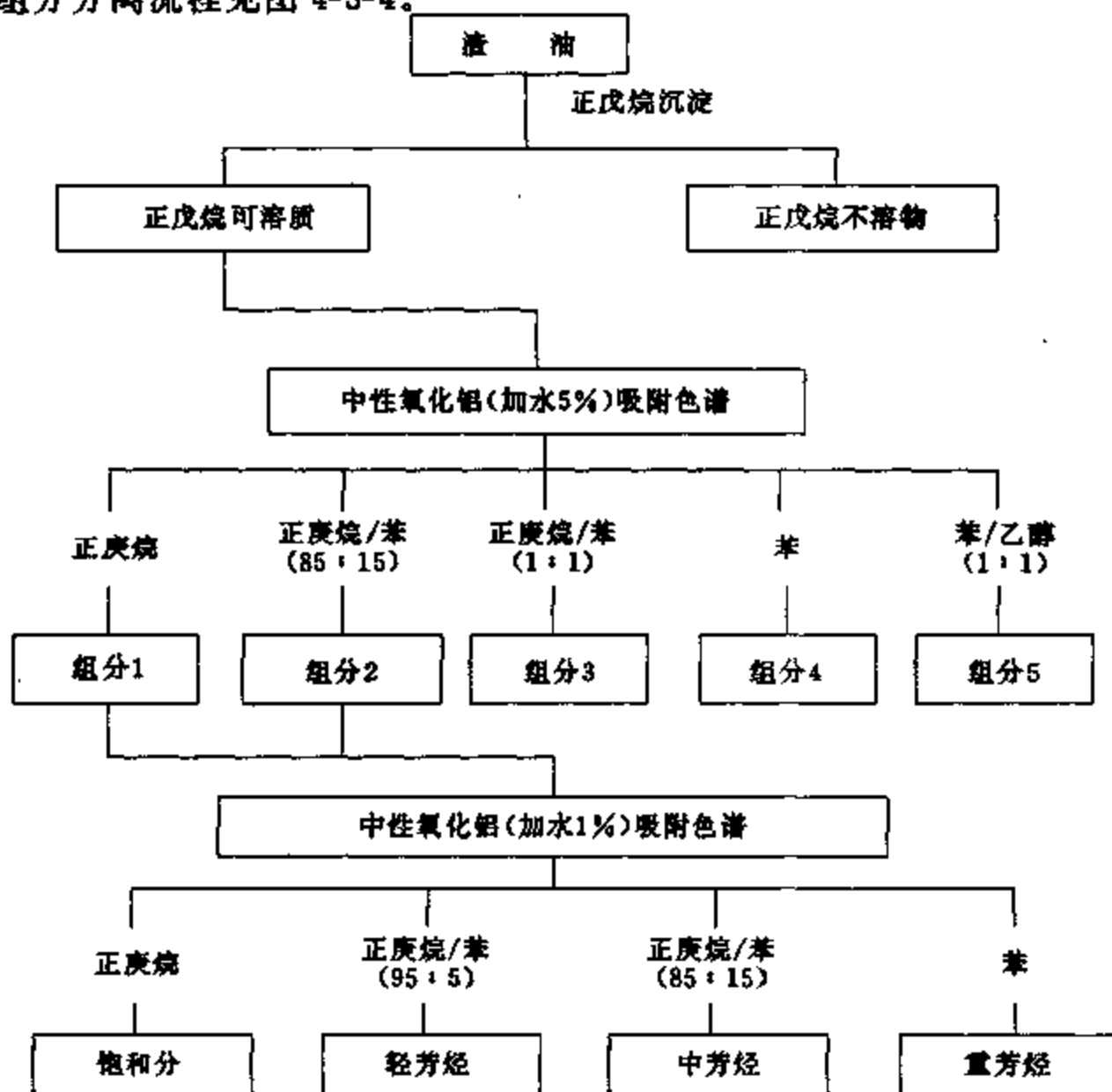
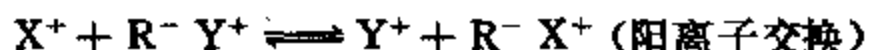
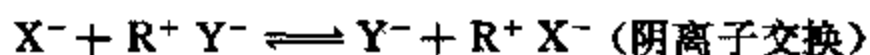


图 4-3-4 渣油八组分分离流程

## 二、离子交换色谱法

### 1. 概 述

离子交换色谱(Ion exchange chromatography, 简称 IEC)法的原理是, 离子交换树脂上可电离的离子与流动相中具有相同性质电荷的溶质离子可进行可逆交换, 并依据这些溶质离子在交换剂上具有不同的亲和力而被分离的。其原理可用下两式表示:



式中  $X^-$  或  $X^+$  为样品(流动相)中组分离子,  $R^+$  或  $R^-$  为离子交换树脂上固定的离子基团,  $Y^-$  或  $Y^+$  为离子交换树脂上可交换的离子基团, 即  $R^+ Y^-$  表示阴离子交换树脂,  $R^- Y^+$  表示阳离子交换树脂。图 4-3-5 所示为阳离子交换色谱模型。

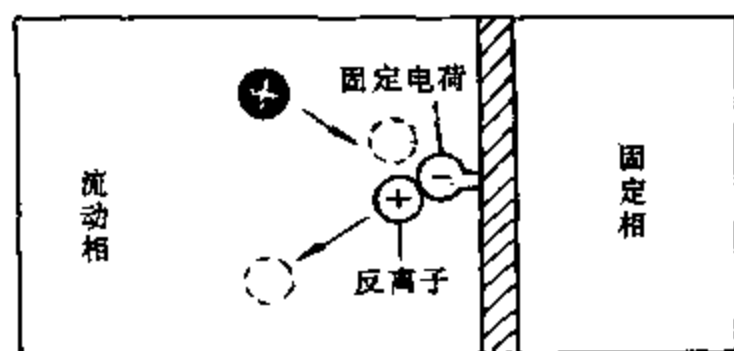


图 4-3-5 离子交换色谱模型

凡是在溶剂中能够离解的物质通常都可以用离子交换色谱法来进行分离。不同的物质在溶剂中离解后, 对离子交换中心具有不同的亲和力, 亲和力最弱的组分离子会最先从柱子上洗脱, 而亲和力最强的组分离子则最后被洗脱。

#### (1) 固定相

离子交换色谱法的固定相为离子交换树脂, 一般常用的是苯乙烯-二乙烯苯交联共聚物被离子型官能团取代的产物。按所带官能团的不同可分为以下几种:

① 阳离子交换树脂 此类离子交换树脂上具有酸性官能团。按其离解常数的大小它又分为强酸性的和弱酸性的两种。强酸性阳离子交换树脂所含的官能团为磺基( $-\text{SO}_3\text{H}^+$ ), 弱酸性阳离子交换树脂所含的官能团为羧基( $-\text{COO}^-\text{H}^+$ )。

② 阴离子交换树脂 此类离子交换树脂上具有碱性官能团, 可分为强碱性的和弱碱性的两种。强碱性阴离子交换树脂所含的官能团为季铵( $-\text{CH}_2\text{NR}_3^+\text{Cl}^-$ ), 弱碱性阴离子交换树脂所含的官能团为叔胺基( $-\text{CH}_2\text{NHR}_2^+\text{OH}^-$ )等。

#### (2) 流动相

一般来说, 离子交换色谱法通常以含盐的水溶液为流动相。对于石油样品, 则是以有机溶剂为流动相, 常用的溶剂有环己烷、苯、甲醇等。

### 2. 离子交换色谱法在石油分析中的应用

迄今, 离子交换色谱法仍是研究石油中非烃组分的重要方法。国外广泛应用于减压馏分及渣油组成分析的 USBM-API 法的核心部分即是离子交换色谱分离, 其分离流程见图 4-3-6。

按照此法, 先用阴离子交换树脂脱去油样中的酸性分(羧酸及酚类等酸性含氧组分的富集物), 随后用阳离子交换树脂进一步脱去其中的碱性分(吡啶、喹啉类等碱性含氮组分的富集物), 接着再用  $\text{FeCl}_3$  配位色谱分离法及硅胶-氧化铝双吸附剂吸附色谱分离法, 分出中性含氮化合物以及饱和分、单环芳烃、双环芳烃及多环芳烃等组分。此法中, 离子交换色谱分离所用的溶剂是环己烷。对于酸性分的洗脱, 采用的冲洗剂依次为苯、甲醇、 $\text{CO}_2$  饱和甲醇(或甲酸)。对于碱性分的洗脱, 所用的冲洗剂依次为苯、甲醇、甲醇-异丙胺。



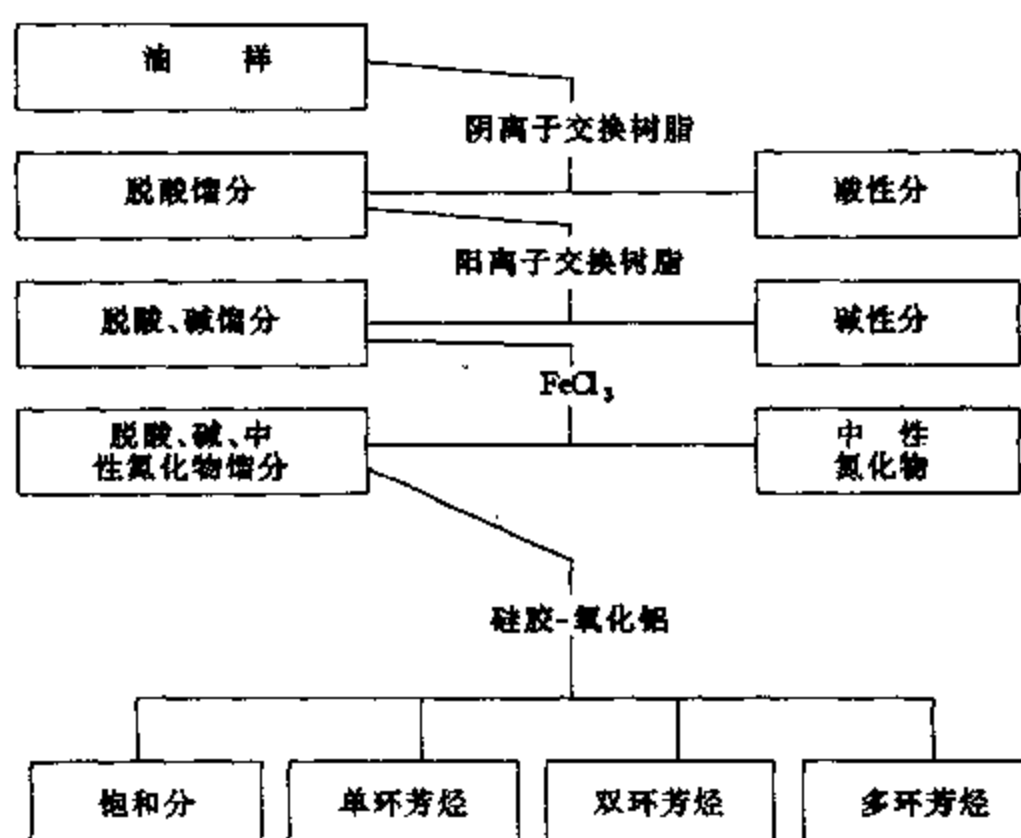


图 4-3-6 USBM-API 分离流程

### 三、凝胶渗透色谱法

#### 1. 概述

凝胶渗透色谱 (Gel permeation chromatography, 简称 GPC) 法又称体积排除色谱 (Size exclusion chromatography, 简称 SEC) 法, 它是一种按分子体积大小进行分离的液相色谱法。其模型如图 4-3-7 所示。

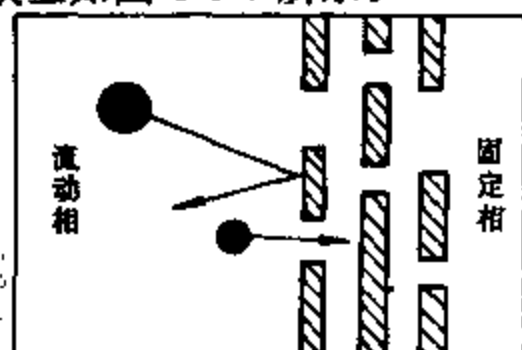


图 4-3-7 凝胶渗透色谱模型

凝胶渗透色谱柱的填充物(凝胶)是一种表面惰性的具有一定孔径范围的多孔物质。当含有不同尺寸分子的样品通过此类色谱柱时,有些分子由于其尺寸大于凝胶的最大的孔的孔径,它们就完全被排斥在外,只能经凝胶颗粒之间的空隙通过柱子,这些较大的分子便能首先从色谱柱中流出。而一些尺寸小于凝胶的最小的孔径的分子则可以渗透进入凝胶中所有的孔,因此它们通过柱子的速度最慢,最后

从色谱柱中流出。至于介于两者之间的中等尺寸的分子,它们可以进入凝胶的一部分孔中,而能进入的孔是随其分子尺寸的增大而减少的。这就导致在用凝胶渗透色谱法时,分子尺寸较大的先流出,然后可按分子尺寸从大到小的顺序先后流出,从而得以分离。

#### (1) 固定相

对凝胶渗透色谱仪固定相的要求是具有适当的孔径范围,而其表面必须是惰性的,没有吸附能力。根据凝胶的材料来源,可分为有机凝胶和无机凝胶两大类。有机凝胶中应用最广的是交联聚苯乙烯,它是苯乙烯和二乙烯苯的共聚物。此外,还有交联葡聚糖、交联聚丙烯酰胺等有机凝胶。无机凝胶中最常用的是经硅烷化使表面钝化的多孔硅胶,此外还有多孔玻璃等。

#### (2) 流动相

凝胶渗透色谱法的流动相对其分离效果没有影响,但要求它能对样品充分溶解,粘度较低,对凝胶无害及与检测器相匹配等。常用的流动相(溶剂)为四氢呋喃、苯、环己烷等。

### 2. 凝胶渗透色谱法在石油分析中的应用

#### (1) 测定高分子化合物的分子量分布

润滑油的粘度添加剂如聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯和乙烯-丙烯共聚物等都属于高聚物。分子量分布是此类产品的重要性质,在其研制及生产中都需要用凝胶渗透色谱法来测定。

## (2) 测定重质石油样品的分子量分布

石油减压渣油及沥青中各组分的分子量范围一般在 500~10000 之间,凝胶渗透色谱法是测定它们的分子量分布的重要手段。图 4-3-8 是我国五种减压渣油的分子量分布图,图 4-3-9 是我国三种减压渣油中芳香分的分子量分布图。

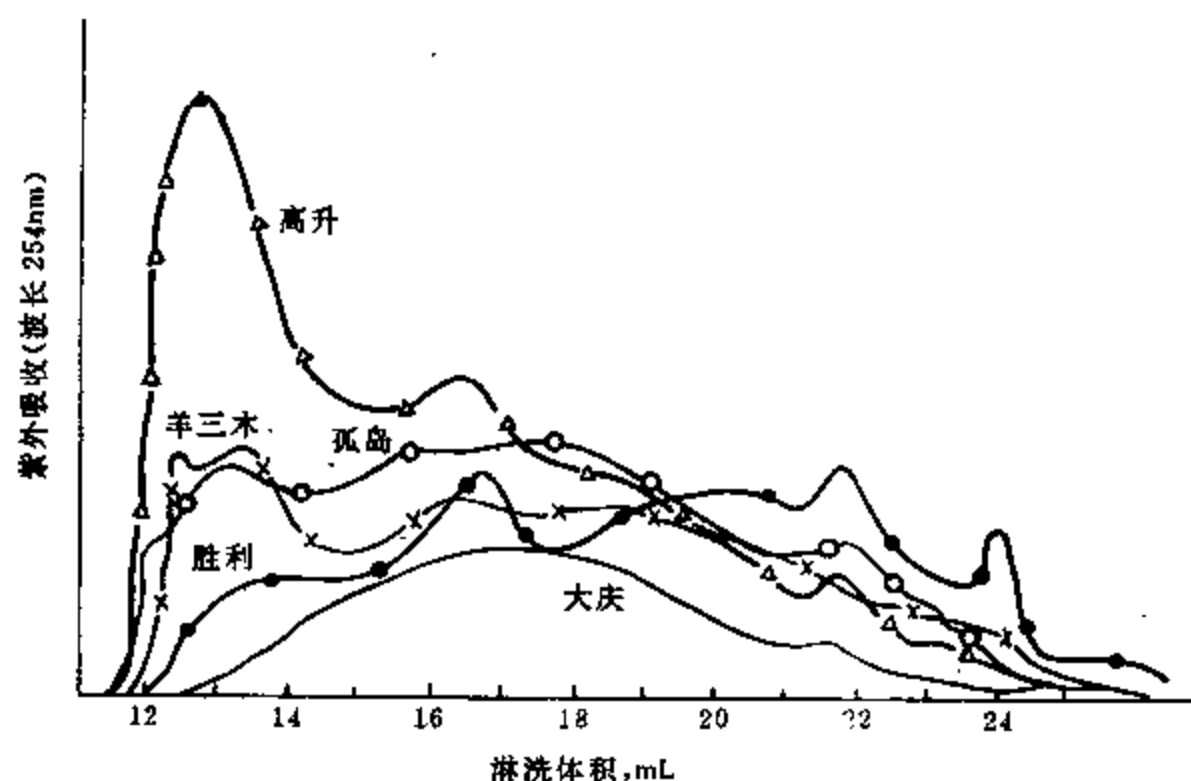


图 4-3-8 我国五种减压渣油的凝胶渗透色谱(GPC)曲线

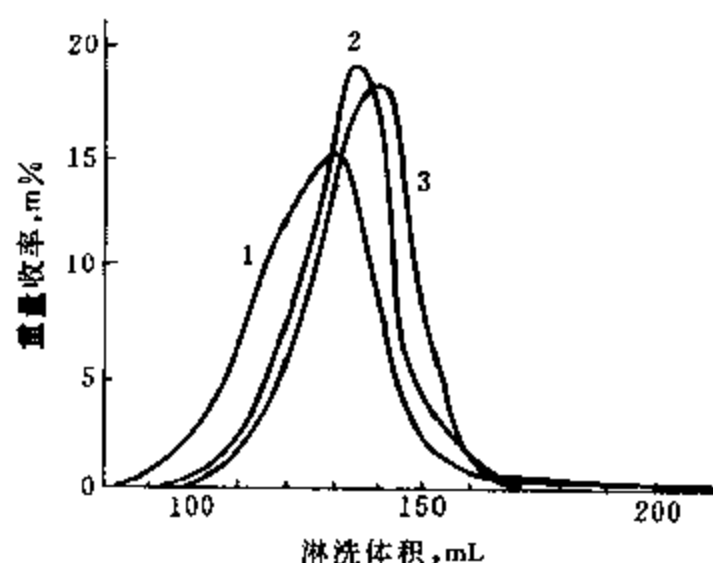


图 4-3-9 大庆、胜利、孤岛渣油芳香分的凝胶渗透色谱(GPC)曲线

1—大庆渣油芳香分; 2—胜利渣油芳香分;  
3—孤岛渣油芳香分。

## 四、分配及键合相色谱法

### 1. 概述

分配色谱(Partition chromatography)法实质上是一种多次连续萃取过程,其固定相与气相色谱法的相似,是一层涂在多孔固体载体上的液体,而流动相则是和固定液不互溶的另一种液体。但在分配色谱法中固定液的流失比气相色谱法的要严重得多,所以现已很少应用。

近年来发展了键合相色谱法(Bonded-phase chromatography),这就是将固定液通过化学反应以化学键的方式结合到载体上,这样制得的键合固定相(也称键合相)可从根本上避免

了分配色谱法中固定液的流失问题。目前使用的键合相几乎都是以硅胶为载体,其表面的硅醇基是进行键合反应的反应基团。合成键合相物质主要是通过酯化反应、格氏反应或硅烷化反应来实现的。当键合的基团为胺基、氰基等极性官能团时,常常配合使用极性较固定相弱的流动相,甚至用非极性的溶剂,这种情况称为正相色谱法。样品在正相色谱柱上的分离次序通常和吸附色谱的是相似的。而当固定相是非极性的(如烷基键合相)而流动相是极性大于固定相的溶剂时,则称为反相色谱法。反相色谱法的选择性和正相色谱法完全不同,其洗脱次序与吸附色谱法的正好相反。

## 2. 键合相色谱法在石油分析中的应用

由于键合相的官能团是可以选择的,可由此控制其分离选择性,因此键合相色谱法的应用十分广泛。

含极性官能团(如胺基、氰基等)的键合相常用于分离那些硅胶色谱法分离的对象,但可减少在色谱柱上的不可逆保留。

反相色谱法除在环境保护上分析多环芳烃外,还广泛用于各种极性化合物的分离,例如卤代芳烃、酚类、羧酸类、酯类及高分子量杂环化合物等。

## 五、高效液相色谱法

经典的柱色谱法虽然有设备简单、处理量大等优点,但其色谱柱是一次性的,且由于是靠重力流动,填充物不能过细(粒度一般大于  $100\mu\text{m}$ ),否则阻力太大,所以其柱效率较低。

因此,近年来高效液相色谱法(High performance liquid chromatography,简称 HPLC,也称高压液相色谱或高速液相色谱)得到了极其迅猛的发展。它所用的固定相是  $5\sim 10\mu\text{m}$  的微粒填料,比经典柱的要细得多,其分离效率比经典柱高许多,而且色谱柱可以多次重复使用。由于用自动操作代替手工操作,其速度也大大提高,每次分析一般仅需几分钟至几十分钟。

典型的高效液相色谱仪流程如图 4-3-10 所示,其各部件说明于下:

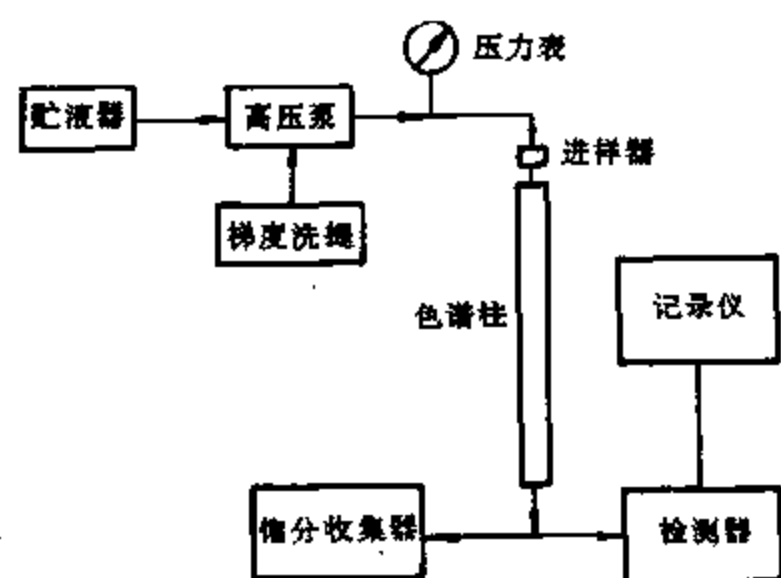


图 4-3-10 高效液相色谱仪流程示意图

### 1. 高压泵

由于高效液相色谱仪所用的填料很细,所以其色谱柱的阻力很大,流动相必须用高压泵输送,其输出压力需高达  $25\sim 30\text{MPa}$ 。同时还要求泵送的流量稳定且可以调节,其流速一般为  $2\sim 10\text{mL/min}$ 。常用的高压泵是电动往复泵,为减少脉动,需采用双泵头并联形式。在分离复杂混合物时,常需按照一定的程序连续改变混合溶剂的组成,以提高分离效率、加快分析速度。这样,就需要用两台高压泵以不同的比例分别泵送不同的溶剂以组合成梯度冲洗系统。

### 2. 色谱柱

高效液相色谱仪常用的色谱柱是长  $10\sim 25\text{cm}$ 、内径为  $2\sim 5\text{mm}$  的内壁抛光的不锈钢管,一般都是直管,若需较长的柱子则可将几根短柱串联起来使用。对于制备型的高效液相色谱仪,为了能取得足够量的样品就需要采用内径较大的色谱柱。柱内的填充物可根据不同样品的不同分离要求来加以选定。其填充物装填得是否均匀和密实对分离效率影响极大,一般采用的是在高压下用浆法装柱技术。

### 3. 检测器

在高效液相色谱仪中最常用的检测器是光学检测器,如示差折光检测器和紫外吸收检测器。

#### (1) 示差折光检测器

当流动相中出现被分离出的组分时,流动相的折射率就会发生变化,而变化的程度一般是与组分在溶液中的摩尔浓度成正比的。这样,便可以根据流出物与纯溶剂之间折射率的差值,来检测流出物中所含分离组分的浓度。示差折光检测器的灵敏度较低,不宜用于痕量分析,此

外,它还受温度的影响。

## (2) 紫外吸收检测器

紫外吸收检测器可分为固定波长的和可调波长的两种。如用固定波长的,一般利用汞灯光源的 254nm 或 280nm 处的谱线。紫外吸收服从朗伯-比尔定律,即检测器输出讯号与吸光度成正比,而吸光度与组分浓度成正比。紫外吸收检测器具有很高的灵敏度,且不受温度影响。其缺点是不适用于不吸收紫外光的试样,同时对于溶剂的选用也有限制。

## 六、超临界流体色谱法

近年来新发展的超临界流体色谱法(Supercritical fluid chromatography,简称 SFC)是一种介乎气相色谱法与液相色谱法之间的色谱技术。它与普通色谱法所不同的是流动相是在高于临界压力和临界温度的条件下工作的。此时,流动相的密度约为它在液态时密度的  $\frac{1}{6}$  至  $\frac{1}{4}$ ,而其粘度则与气态的相接近,溶质的扩散系数比在液态时的高出约两个数量级。与高效液相色谱法相比,超临界流体色谱法的传质速度要快得多,这样便可在较短的时间内得到较高的分离效果。与气相色谱法相比,它可分析挥发性很小或热稳定性很差的分子量较大的物质。在超临界流体色谱法中,目前广泛应用的流动相是  $\text{CO}_2$  和戊烷,因为它们的临界条件不太苛刻,容易达到。如  $\text{CO}_2$  的临界温度为  $31^\circ\text{C}$ ,临界压力为 7.29MPa。由于  $\text{CO}_2$  及戊烷的溶解能力是随其密度的增大而增大的,所以可以用程序升压的方法逐渐提高流动相的密度,以实现样品的分离。超临界流体色谱仪既可用一般的色谱柱,也可用毛细管柱。除可用荧光检测器外,还可与质谱仪或红外光谱仪联用。超临界流体色谱技术的应用虽为时不久,但已显示出它对石油中高沸部分的分析具有明显的优越性。

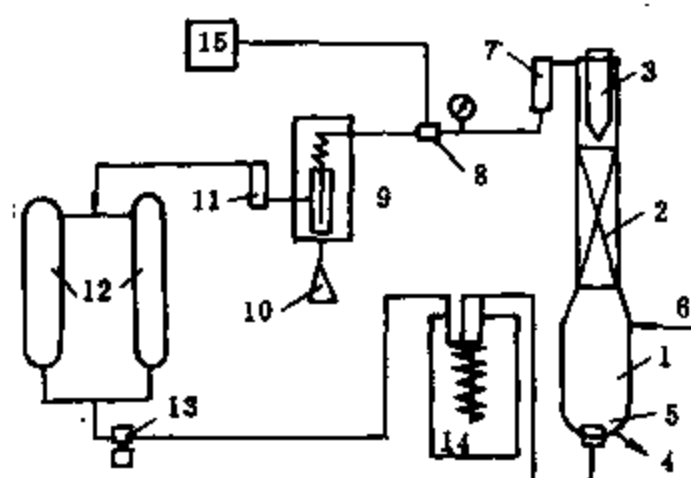


图 4-3-11 超临界精密分离装置示意图

- 1—萃取段; 2—填料柱; 3—电热回流头;  
4—残余物放料口; 5—超临界流体分布器;  
6—原料油入口; 7, 11—冷却器; 8—压力调节器;  
9—产品分离器; 10—样品收集瓶; 12—溶剂罐;  
13—溶剂泵; 14—溶剂加热器; 15—压力控制系统

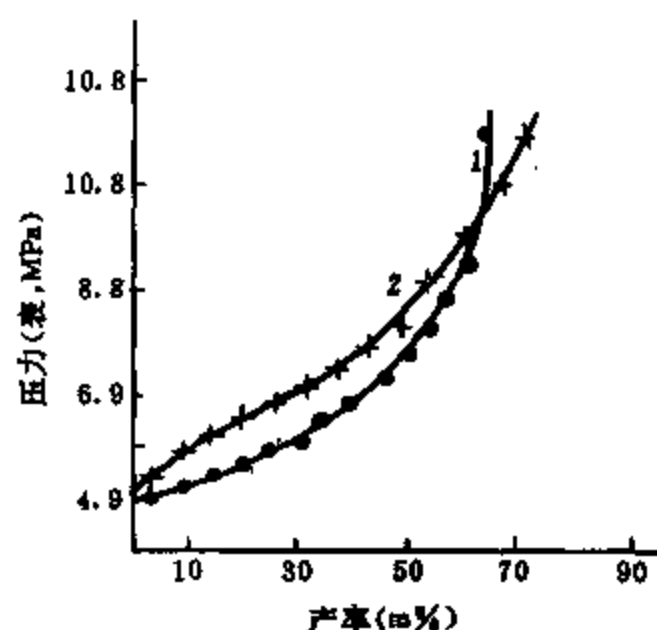


图 4-3-12 超临界精密分离压力与产率的关系

1—胜利减压渣油; 2—大庆减压渣油

与此相关的,石油大学还开发了一种称为超临界精密分离的方法,它能在较低的温度下对分子量较大的物质按其溶解度的大小进行分离,其装置示意图如图 4-3-11 所示。此法在操作时,将处于超临界状态下的溶剂通入置于萃取段中的试样进行萃取,然后自下而上流经具有一定温升的和带有回流头的分离柱而馏出。所用的溶剂可以是丙烷、丁烷、戊烷或  $\text{CO}_2$ ,采用恒温升压的方法逐步提高溶剂溶解能力,从而把试样按需要分成若干馏分。借助这个方法可以在较低的温度下将石油中的高沸组分进行较精密的分离,而不致于引起分解。图 4-3-12 为用此

法以异丁烷为溶剂对大庆及胜利原油减压渣油进行分离的结果,可见,此法为石油中重质组分的研究提供了一种很有效的分离手段。

## 第四节 元素分析方法

在第一章中已述及,石油基本是由碳、氢、硫、氮、氧五种元素组成,其中尤以碳、氢为主,两者合计含量一般占 96~99%。由碳、氢元素分析得到的  $H/C$  是表征石油平均结构的重要指标。硫、氮、氧杂原子的含量则直接影响石油的加工及使用。所以石油的元素分析一般是指碳、氢、硫、氮、氧的分析。此外,镍、钒、铁、铜等重金属及钠、钙、砷等虽然在石油中含量甚微,但对有些催化剂影响甚大,一般也要进行分析。

### 一、碳和氢含量的测定

石油中的碳和氢的含量都是采用燃烧法将其转化为  $CO_2$  及  $H_2O$  来加以测定的。原来传统的方法是用重量法测定其燃烧产物,近年来则一般都借助元素分析仪用热导法进行测定。

#### 1. 重量法

试验时,把盛有一定量油样的瓷舟放于燃烧管中,通入氧气,在  $800^{\circ}C$  温度下使样品充分燃烧。为了保证样品完全燃烧而转化为二氧化碳和水,燃烧管中还要填充适当的氧化剂,如线状氧化铜等。燃烧生成的水和二氧化碳分别用吸水剂和二氧化碳吸收剂吸收。最后根据吸收剂的增重计算样品中碳和氢的百分含量。常用的吸水剂有无水氯化钙、硅胶、五氧化二磷及无水高氯酸镁等,其中以无水高氯酸镁的效果最好。二氧化碳吸收剂一般为碱石棉,即浸有浓氢氧化钠的石棉。其分析过程一般采用如图 4-4-1 所示的三段炉法。

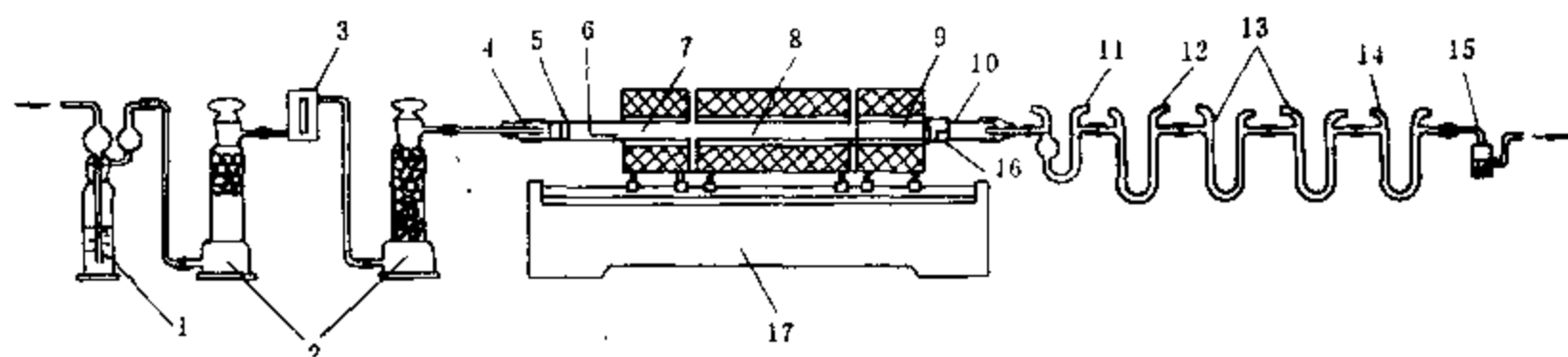


图 4-4-1 碳氢含量测定装置(三段炉法)示意图

1—洗气瓶; 2—气体干燥塔; 3—转子流量计; 4—橡皮帽; 5—铜丝卷; 6—瓷舟;

7—燃烧管; 8—氧化剂; 9—铬酸铅; 10—银丝卷; 11—吸水 U 形管; 12—除氯 U 形管;

13—吸收二氧化碳用 U 形管; 14—保护用 U 形管; 15—气泡计; 16—保温套管; 17—三节电炉

用重量法测定碳、氢含量时,样品中的硫被氧化成二氧化硫和少量的三氧化硫,氮则以分子状态析出。这些气体若不除去,也将被二氧化碳吸收剂所吸收,致使碳含量的测定结果偏高。此外,在燃烧过程中样品中的含氮化合物将转化为氮氧化物,这也会干扰碳、氢元素的测定结果。因此,必须排除它们的干扰。原先一般用铬酸铅来脱硫,用银丝来脱卤素。近来主要采用银盐(高锰酸银、钨酸银等)作为卤素和硫化物的吸收剂。银盐不仅具有很强的吸收卤素和硫化物的能力,而且可以将样品中的硫完全催化氧化为三氧化硫,使脱硫完全。至于燃烧后生成的氮氧化物,则可用二氧化锰吸收生成硝酸锰而除去。

#### 2. 碳、氢、氮元素分析仪

碳、氢、氮元素分析仪所需样品的量极少,往往只需若干 mg,分析的速度也很快。在此类分析仪中,试样的燃烧以及排除硫和卤素干扰的过程原则上和重量法是一样的。只是为了加速样品的燃烧,加入高效的氧化催化剂而已。为了能同时测定氮的含量,样品不用空气燃烧而用高纯氧和氮的混合气,对于燃烧后生成的氮氧化物则用铜将其还原为氮气,最后用热导检测气相色谱法或示差吸收热导法等,与标样进行对比得出碳、氢、氮含量的数据。热导检测气相色谱法即用气相色谱仪将燃烧及转化后的气体产物进行分离,顺序得到氮、二氧化碳及水三个峰,由热导检测器检测。示差吸收热导法是将气体产物分别吸收掉水或二氧化碳,根据其相应的热导池示差信号而检测。

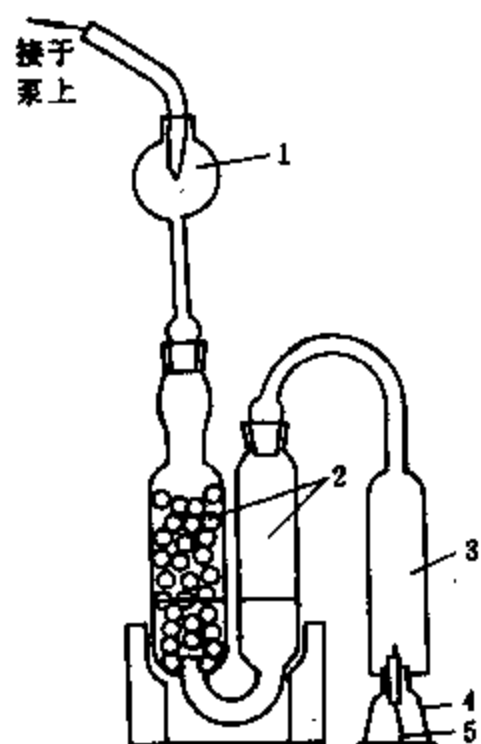


图 4-4-2 燃灯法测定硫含量装置图

- 1—液滴收集器；2—吸收器；  
3—烟道；4—带有灯芯的燃烧灯；  
5—灯芯

## 二、硫含量的测定

石油中硫含量的测定方法很多,但各有其适用的范围,可根据油样的轻重、硫含量的高低来选用。

### 1. 燃烧法

燃烧法(GB380-88)适用于测定雷德蒸气压力不高于 80kPa 的轻质石油产品(汽油、煤油、柴油)的硫含量。

测定的方法是将试油装入特制的灯中燃烧,用碳酸钠水溶液吸收生成的二氧化硫。过剩的碳酸钠用标准盐酸溶液回滴。通过计算可得到试油的硫含量。其测定装置见图 4-4-2。

### 2. 管式炉法

管式炉法(GB387-82)适用于测定润滑油、原油、焦炭和渣油等石油产品的硫含量。图 4-4-3 是管式炉定硫流程图。

其测定方法是试样在 900~950℃ 高温及规定流速

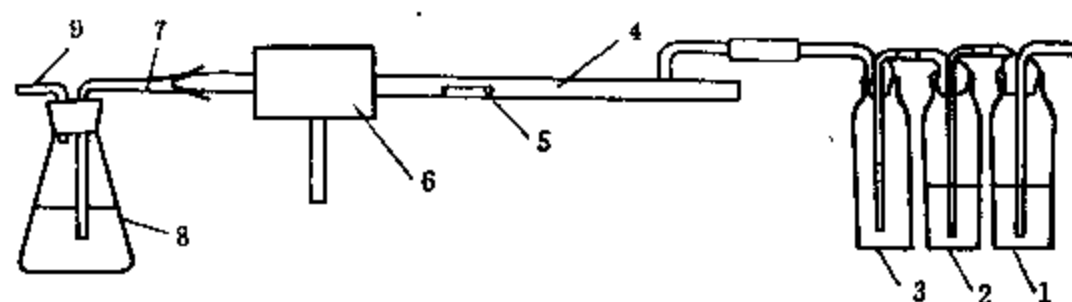


图 4-4-3 管式炉法定硫流程图

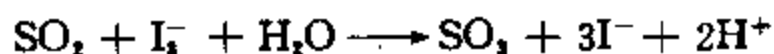
- 1、2、3—洗气瓶；4—磨砂口石英管；5—瓷舟；6—电炉；  
7—石英弯管；8—接受器；9—连接泵的出口管

的空气流中燃烧生成  $\text{SO}_2$  及  $\text{SO}_3$ ,再用过氧化氢和硫酸溶液将二氧化硫和三氧化硫吸收,并将  $\text{H}_2\text{SO}_3$  氧化为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。最后用标准氢氧化钠溶液滴定酸的含量,并算得试样的硫含量。

### 3. 微库仑法(Microcoulometric method)

该法一般适用于硫含量为 0.1~3000ppm 的石油馏分。分析硫含量更高的样品时需用无硫溶剂稀释。

微库仑法有氧化法和还原法两种。常用的是氧化微库仑法,其基本原理是:试样在惰性气流(氮气)下,在石英裂解管内进行热分解,然后与氧气在 900℃ 温度下燃烧。试样中的硫转化为二氧化硫,并由载气带入滴定池,与滴定池中的  $\text{I}_2^-$  发生如下反应:



由于该反应使滴定池内的  $\text{I}_2^-$  浓度降低, 测量-参考电极对指示出  $\text{I}_2^-$  的变化, 并将该变化的信号输送到微库仑放大器。由放大器输出相应的电压加到电解电极对上, 在阳极发生如下反应



产生的  $\text{I}_2$  补充被二氧化硫消耗掉的  $\text{I}_2^-$ , 直至恢复至滴定池中  $\text{I}_2^-$  的初始浓度为止。测定补充  $\text{I}_2^-$  所需的电量, 根据法拉第电解定律, 即可求出试样中的硫含量。

图 4-4-4 为微库仑分析仪原理图。

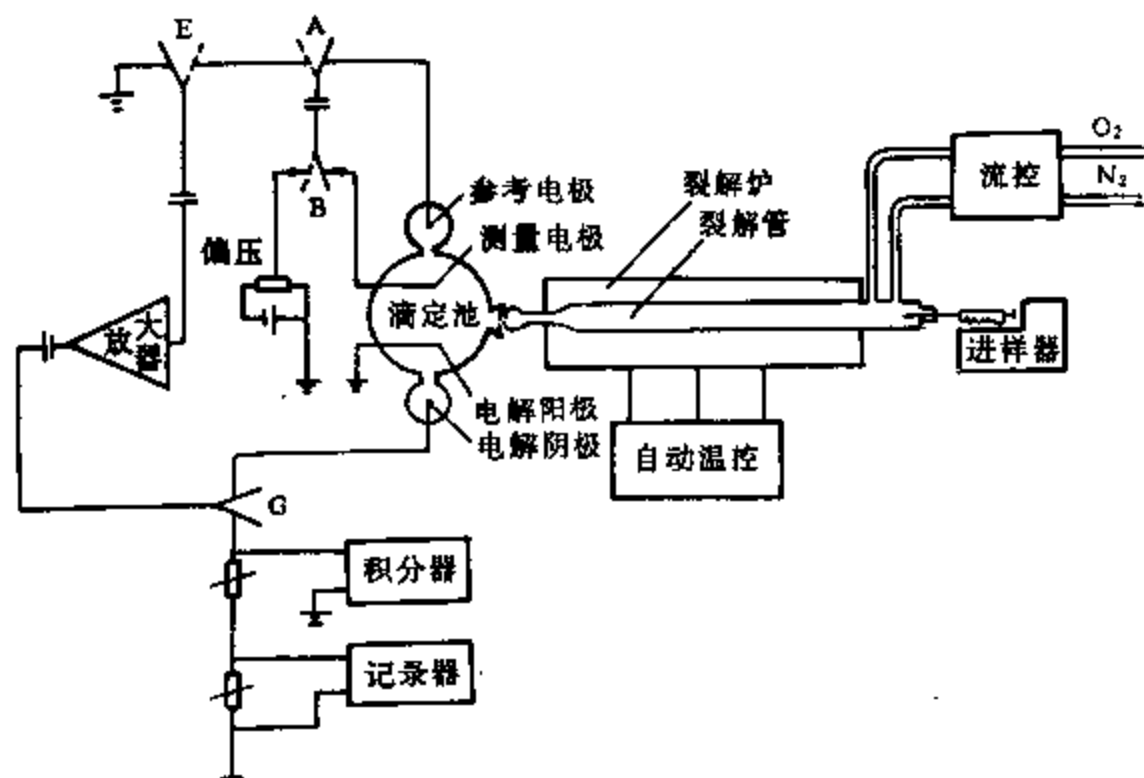


图 4-4-4 微库仑分析仪原理图

#### 4. X 射线法

上述各种方法均需首先将试样进行分解和燃烧, 使其中的硫转化为二氧化硫、三氧化硫再进行硫的测定。而 X 射线法则是一种非分解定量法, 试样无需转化, 经特定的射线照射后, 即可直接测得硫的含量。这方面有下列两种方法。

##### (1) 吸收法

吸收法测定的原理是将一定波长的 X 射线投射到试样上时, 由于受到试样的吸收和散射, X 射线的强度

发生衰减。根据入射和衰减后 X 射线的强度以及试样的密度, 即可得出硫的含量。X 射线一般是由放射源镅 ( $^{241}\text{Am}$ ) 发出  $\gamma$  射线投射到银靶上而发生的。测定前, 需先用已知的标样进行标定。此法灵敏、快速, 可测定含硫量小于 3% 的油样。

##### (2) 荧光法

X 射线照射物质时, 除发生散射现象和吸收现象外, 还能产生荧光 X 射线。由于 X 射线荧光产生于原子内层电子的跃迁, 这种跃迁只能产生特征 X 射线谱线。而特征 X 射线波长与元素的原于序数有确定的关系。根据硫的特征波长的荧光 X 射线强度, 即可测知其含量。

此外, 在有的元素分析仪中也包括硫含量的测定。其原理是将试样中的硫在三氧化钨催化剂作用下, 定量转化为二氧化硫, 然后通过色谱柱并用热导检测器测定二氧化硫, 从而得硫含量。

### 三、氮含量的测定

氮含量除可和碳、氢含量一起用元素分析仪测得外, 还可用下列方法测定。

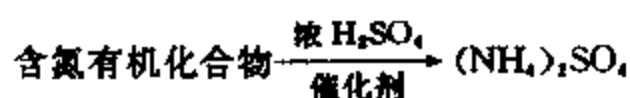
#### 1. 克达尔法 (Kjeldahl method)

此法始于一百多年以前, 但仍沿用至今。其原理是首先用浓硫酸将试样分解, 把其中的氮转化为硫酸铵。再用氢氧化钠碱化, 使硫酸铵分解。分解产物用水蒸气蒸馏, 蒸出的氨气用硼酸溶液吸收, 最后用盐酸标准溶液滴定。

具体操作可分为下列三个步骤:

### (1) 煮 解

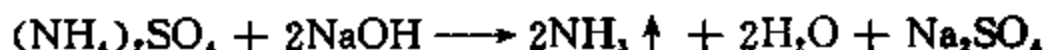
煮解的反应为:



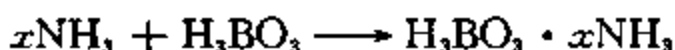
煮解是测定氮的关键步骤。为使试样在浓硫酸作用下分解完全,常加入少量硫酸钾,使反应液的沸点从 290℃ 提高到 460℃ 以上,以便提高煮解反应的温度,促使试样中的氮定量地转化为硫酸铵。此外,反应中还需加入催化剂,常用的催化剂有硒粉、氯化汞、氧化汞、硫酸汞和硫酸铜等。

### (2) 蒸 馏

煮解反应完成后,加入过量的氢氧化钠溶液,使氮游离出来。



用水蒸气蒸馏的方法,把反应液中的游离氨蒸馏出来,并通入硼酸溶液中,氨即被定量吸收。



### (3) 滴 定

用标准盐酸溶液滴定氨的量(以溴甲酚绿和甲基红的乙醇溶液为指示剂),进而算得氮的含量。

此法是目前得到公认的一种定氮方法,其缺点是耗时较长,对于含氮杂环化合物(吡啶类、喹啉类等)因较难完全分解而使测定结果偏低。

### 2. 杜马法(Dumas method)

测定方法的原理是使有机含氮化合物在催化剂的作用下,加热分解生成氮气和氮的氧化物。它们随二氧化碳气流经过还原剂(金属铜)后,把氮的氧化物定量地转化为氮气。测定生成的氮气即可得到试样的含氮量。

此法的关键是选用高效的催化剂,常用的催化剂有氧化铜、四氧化三钴及二氧化锰与高锰酸银热分解产物的混合物。

在碳、氢、氮元素分析仪中,一般用此法定氮。

### 3. 微库仑法

该法的氮含量测定范围为 0.1~3000ppm。试样在石英裂解管中,在 500~800℃ 条件下气化并分解,分解产物由氢气携带通过蜂窝镍催化剂,在 700~800℃ 高温下加氢裂解,使试样中的氮转化为氨气。再用氢氧化钾吸收掉同时产生的酸性气体  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{HX}$ 、 $\text{PH}_3$  等。氨气随氢气进入微库仑仪滴定池,并同其中的氢离子反应使氢离子浓度下降。消耗的氢离子通过电解加以补充。测定补充氢离子所需的电量,根据法拉第电解定律,即可计算氮的含量。

由于微库仑法定氮灵敏、快速、准确,现已广泛应用。

### 4. 化学发光法(Chemiluminescence method)

某些物质在进行化学反应时,生成处于激发态的反应中间产物。当它们从激发态返回基态时,伴随有光子发射的现象。由于这类激发态的能量是通过化学反应而不是其它途径(如光照、加热等)获得的,所以把上述发射光子的现象称为化学发光。

用化学发光法测定氮含量的原理是:将试样燃烧,使产生的氧化氮与臭氧反应生成激发态的  $\text{NO}_2^*$ 。当激发态  $\text{NO}_2^*$  返回基态时,其能量以光的形式放出。测定放出光的强度,即可求得样品的氮含量。用化学发光法定氮所需的时间比其它方法都短。



#### 四、氧含量的测定

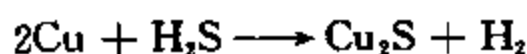
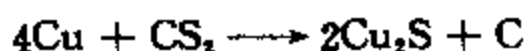
关于石油中的氧含量目前一般还是根据其碳、氢、硫、氮含量数据用减差法求得。在直接测定氧含量的方法中主要是碳还原法。其具体步骤如下。

##### 1. 分解及还原

含氧的有机化合物在高温的高纯氢气流中进行热分解。氢气携带热分解产物通过 900℃ 的铂-碳催化剂,使其中的氧定量地转化为一氧化碳。

##### 2. 干扰物的排除

含卤素、硫、氮的有机物高温热解时,生成 HX、H<sub>2</sub>S、HCN、COS 和 NH<sub>3</sub> 等气体,它们对测定氧含量产生干扰,必须除去。对酸性气体用碱石棉吸收,对氮用硅胶-硫酸吸收,对含硫的干扰物则用铜在高温下反应而除去。其反应为:



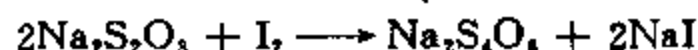
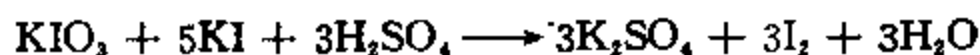
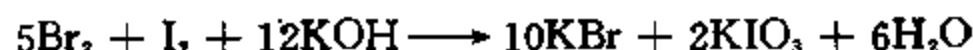
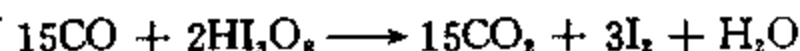
##### 3. 定量测定

###### (1) 重量法

除去干扰物的气流(CO+N<sub>2</sub>)进入氧化管,在 300℃ 和氧化铜的作用下,CO 定量转化为 CO<sub>2</sub>。接着用碱石棉吸收 CO<sub>2</sub>,再称量碱石棉的增重而计算氧含量。

###### (2) 碘量法

来自热分解管的气流(CO+N<sub>2</sub>),在 120℃ 下与无水碘酸反应,生成的碘用碱液吸收,然后用碘量法测定,并计算氧含量。其反应式如下:



###### (3) 热导检测气相色谱法

在元素分析仪中可用色谱柱将 CO 与 N<sub>2</sub> 分离,并用热导检测器测定 CO 而求得氧的含量。

#### 五、微量元素含量的测定

对于石油中的微量元素(钠、钾、铁、镍、钒、铜、锌、镁、钙等)含量,一般用原子吸收分光光度法(Atomic absorption spectrophotometry,简称 AAS)测定。

原子吸收分光光度法又称原子吸收光谱法,它是在待测元素的特定和独有的波长下,通过被测试样所产生的原子蒸气对辐射的吸收,来测定试样中该元素含量的一种方法。原子吸收分光光度计是由光源、原子化器、分光器和检测器所组成。其光源是由各种被测元素为阴极材料制成的一系列空心阴极灯,测定某种元素的含量时必须选用该元素专用的灯为光源。原子化器的功能是将试样转化为所需的基态自由原子,经常使用的有火焰原子化器和石墨炉原子化器。

在用原子吸收分光光度法测定石油样品中的微量元素含量时,可以直接测定,也可以经过无机化后再测定。对于轻油一般可以直接测定;对于较粘稠的馏分油,如欲直接测定,一般须用有机溶剂稀释以降低其粘度;而对于重油,则一般须经过灰化、酸溶等步骤,把它处理成为无机

溶液,然后再行测定。

## 第五节 由物理性质关联化学组成的方法

在第三章中已述及,石油的许多物理性质与其化学组成有着密切的内在联系,因此有可能用测定若干物理性质并通过经验关联的方法来求取石油的化学组成。

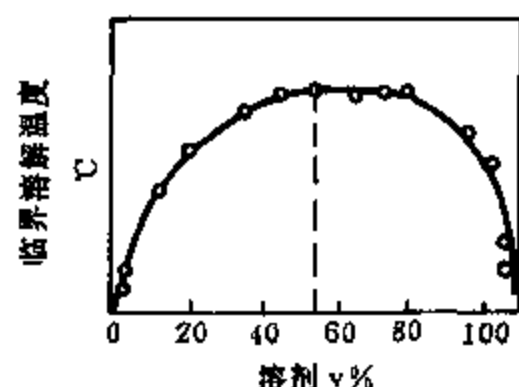


图 4-5-1 临界溶解温度曲线

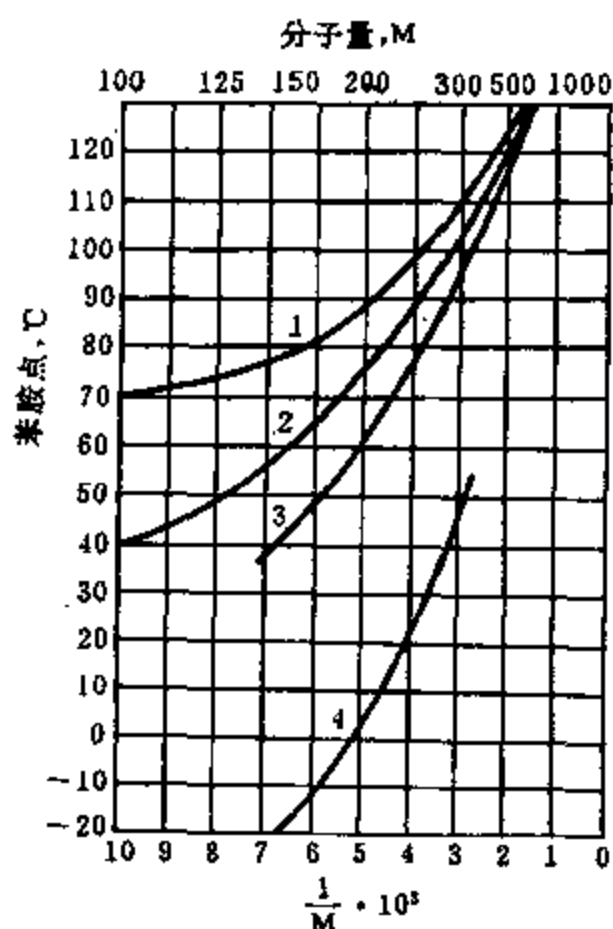


图 4-5-2 某些同系烃类的苯胺点

1-烷烃( $C_n H_{2n+2}$ ); 2-单环环烷烃( $C_n H_{2n}$ );  
3-双环环烷烃( $C_n H_{2n-2}$ ); 4-单环芳香烃  
( $C_n H_{n-6}$ )。

芳烃前后汽油馏分苯胺点的差值来关联其中芳烃的含量。而脱除芳烃后剩下的烷烃和环烷烃混合物苯胺点的高低则取决于其中环烷烃含量的多少。

具体测定时,需将汽油试样分馏成  $60\sim 95^\circ\text{C}$  的含苯馏分、 $95\sim 122^\circ\text{C}$  的含甲苯馏分、 $122\sim 150^\circ\text{C}$  的含二甲苯馏分及  $150\sim 200^\circ\text{C}$  馏分。分别测定每个馏分的苯胺点  $T_1$ ,然后用硅胶吸附等方法除去每个馏分中的芳烃,再测定脱除芳烃后每个馏分的苯胺点  $T_2$ 。由于苯胺点在一定范围内具有可加性,所以可以根据  $T_1$ 、 $T_2$  用下式计算每个馏分中芳烃的含量(m%)。

$$\text{芳烃含量} = K_B(T_1 - T_2)$$

式中的  $K_B$  为苯胺点系数,它表示苯胺点每相差  $1^\circ\text{C}$  相当的芳烃含量(m%), $K_B$  值一般在

这方面的方法很多,本节中仅介绍用苯胺点法测定汽油馏分族组成、用 n-d-M 法测定减压馏分的结构族组成、用密度法测定重油结构族组成这三种方法。

### 一、用苯胺点法测定汽油馏分的族组成

#### 1. 概述

苯胺和油品在常温下是部分互溶的,其相互的溶解度随温度的升高而增大。当温度升到临界溶解温度后,它们之间便完全互溶,这个温度是随苯胺与油品的比例变化而变化的,图 4-5-1 是典型的临界溶解温度曲线,曲线的最高值称为该体系的最高临界溶解温度。

苯胺点是油品与苯胺的体积相等时所测得的临界溶解温度,一般情况下它与最高临界溶解温度的差值不大。

由于结构相似,苯胺对芳香烃的溶解度很大,也就是说其苯胺点很低,而对于结构迥异的烷烃则溶解度很小,苯胺点也就很高,如图 4-5-2 所示。从图 4-5-2 可以看出,对于同一系列的烃类其苯胺点随分子量增大而增高;对于不同系列的烃类,当分子量相近时,烷烃的苯胺点最高,环烷烃的次之,芳香烃的最低。

#### 2. 苯胺点法的应用

由于芳烃的苯胺点最低,当将汽油中芳烃脱除后其苯胺点就会明显增高,这样便有可能根据脱除

0.9~1.3 之间,具体的可从表 4-5-1 查得。

表 4-5-1 汽油馏分中芳烃的苯胺点系数  $K_a$ 。

各馏分中芳烃含量 (m%)	馏分沸点范围,℃			
	60~95	95~122	122~150	150~200
1	1.00	1.00	1.00	1.00
3~5	1.17	1.17	1.21	1.26
5~10	1.16	1.16	1.21	1.28
10~20	1.12	1.12	1.19	1.29
20~30	1.09	1.09	1.15	1.27
30~40	1.05	1.05	1.09	1.23
40~50	1.00	1.00	1.04	1.17
50~60	0.96	0.96	0.99	1.12
60~70	0.91	0.91	0.94	1.06

至于汽油馏分中环烷烃的含量则可根据脱除芳烃后的汽油馏分的苯胺点  $T_a$  从表 4-5-2 中查得。但需注意,表 4-5-2 中所列环烷烃含量的数值是以脱芳烃后的汽油馏分(烷+环烷)为基准的。例如,某 122~150℃汽油馏分,脱除芳烃后的苯胺点为 58℃,查表得知,该脱芳烃馏分中环烷烃含量为 65%(m)。

表 4-5-2 脱芳烃馏分的苯胺点 ( $T_a$ ) 与其中环烷烃含量的关系。

$T_a$ ℃	脱芳馏分中环烷烃含量, m%				$T_a$ ℃	脱芳馏分中环烷烃含量, m%			
	60~95℃	95~122℃	122~150℃	150~200℃		60~95℃	95~122℃	122~150℃	150~200℃
76	—	—	—	0	55	47	60	77	—
75	—	—	—	5	54	50	63	81	—
74	—	—	—	10	53	52	67	85	—
73	—	—	0	15	52	55	70	88	—
72	—	—	4	20	51	58	74	92	—
71	0	0	9	25	50	61	77	96	—
70	3	4	13	30	49	64	81	100	—
69	6	8	18	35	48	67	84	—	—
68	9	12	22	40	47	70	87	—	—
67	12	16	26	45	46	73	90	—	—
66	15	19	31	50	45	75	93	—	—
65	18	23	35	55	44	77	97	—	—
64	21	27	40	60	43	80	100	—	—
63	24	31	44	65	42	82	—	—	—
62	27	34	48	70	41	85	—	—	—
61	30	38	52	75	40	87	—	—	—
60	33	42	56	80	39	90	—	—	—
59	36	45	60	85	38	92	—	—	—
58	39	49	65	90	37	95	—	—	—
57	42	53	69	95	36	98	—	—	—
56	44	56	73	100	35	100	—	—	—

此法对于汽油中芳烃含量的测定比较准确,而对于环烷烃含量的测算则有较大误差。

由于气相色谱的广泛应用,现已很少用苯胺点法测定汽油族组成,但苯胺点仍常用来作为表征煤油和柴油的化学组成的指标,来关联其它使用性质。

## 二、用 n-d-M(折射率-密度-分子量)法测定减压馏分的结构族组成

结构族组成的含义已在第一章中说明,这是一种用 $\%C_A$ 、 $\%C_N$ 、 $\%C_P$ 及 $R_N$ 、 $R_A$ 、 $R_T$ 等平均结构参数来表述油品的化学结构组成的方法。但是要直接测得这些参数是比较困难的。它需要对油样进行选择性的加氢,就是只将芳香环结构全部饱和为环烷环,而不发生任何 C-C 键断裂现象。然后,根据油样的平均分子量及加氢前后的碳、氢元素组成,求得其加氢前的分子式为 $C_nH_m$ ,加氢后的为 $C_nH_{m'}$ ,显然,  $(m' - m)$  即为平均分子中芳香碳 $C_A$ 的数目。如芳环之间都是邻位缩合,那么每增加 4 个芳香碳即相当于增加 1 个芳香环,即:

$$R_A = \frac{C_A - 2}{4}$$

至于总环数 $R_T$ 则可从加氢后的分子式 $C_nH_{m'}$ ,用下式求得。

$$R_T = n + 1 - \frac{m'}{2}$$

由于 $m' = m + C_A$ ,上式可写为:

$$R_T = n + 1 - \frac{m}{2} - \frac{C_A}{2}$$

根据 $R_T$ 及 $R_A$ 便可得出 $R_N$ :

$$R_N = R_T - R_A$$

此外,还可得到环碳数 $C_R$ 及环烷碳数 $C_N$ :

$$C_R = 4R_T + 2$$

$$C_N = C_R - C_A$$

但是,上述直接测定的方法耗时太多,所以无法用于日常的分析。为此,发展了一类用油品的若干物理性质关联其结构族组成的方法,包括以折射率、密度、分子量为基础的 n-d-M 法;以折射率、密度、粘度为基础的 n-d-v 法及以折射率、密度、苯胺点为基础的 n-d-A 法等,其中最常用的是 n-d-M 法。

在第三章中已讨论过油品的折射率和密度与其化学组成结构之间的内在联系。也就是说,在 $\Delta d$ (即 $d_4^{20} - 0.8513$ )及 $\Delta n$ (即 $n_D^{20} - 1.4752$ )中均包含有组成结构的信息。这样,便可用下式以 $\Delta d$ 、 $\Delta n$ 及 $M$ 关联出平均分子中的碳分布( $C$ )及环分布( $R$ ):

$$C = \frac{a}{M} + b\Delta d + c\Delta n$$

$$R = a' + b'M\Delta d + c'M\Delta n$$

式中的 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$ 为对于不同结构参数的不同的常数。Van Nes 及 Van Weston 在大量实验的基础上得出了表 4-5-3 中所列的一系列计算公式。

但是,用这些公式计算还是太麻烦,因此便将这些公式制成一系列列线图,这样便可以很方便地根据油样的 $n$ 、 $d$ 及 $M$ 的数值直接查得各项结构参数。这类列线图共有两组,一组是基于 $20^\circ\text{C}$ 的性质,另一组是基于 $70^\circ\text{C}$ 的性质(列线图见附录)。

n-d-M 法不仅在实用上很方便,而且准确性也较高,但是必须注意到此法的适用范围为:

$M > 200$ , 不含不饱和烃;

$R_T \geq 4$ ,  $R_A \geq 2$  或者  $C_R \geq 75\%$ ;  
 $(\%C_A/\%C_N) \geq 1.5$ ;  
 含 S  $\geq 2\%$ , 含 N  $\geq 0.5$ , 含 O  $\geq 0.5\%$ 。

表 4-5-3 n-d-M 法的公式

20℃时测定	70℃时测定
$V = 2.51(n - 1.4750) - (d - 0.8510)$ $W = (d - 0.8510) - 1.11(n - 1.4750)$	$X = 2.42(n - 1.4600) - (d - 0.8280)$ $Y = (d - 0.8280) - 1.11(n - 1.4600)$
$\%C_A$ 若 V 为正值 $\%C_A = 430V + \frac{3660}{M}$ 若 V 为负值 $\%C_A = 670V + \frac{3660}{M}$	$\%C_A$ 若 X 为正值 $\%C_A = 410X + \frac{3660}{M}$ 若 X 为负值 $\%C_A = 720X + \frac{3660}{M}$
$\%C_R$ 若 W 为正值 $\%C_R = 820W - 3S + \frac{10000}{M}$ 若 W 为负值 $\%C_R = 1440W - 3S + \frac{10600}{M}$	$\%C_R$ 若 Y 为正值 $\%C_R = 775Y - 3S + \frac{11500}{M}$ 若 Y 为负值 $\%C_R = 1400Y - 3S + \frac{12100}{M}$
$\%C_N = \%C_R - \%C_A$ $C_P = 100 - \%C_R$	$\%C_N = \%C_R - \%C_A$ $\%C_P = 100 - \%C_R$
$R_A$ 若 V 为正值 $R_A = 0.44 + 0.055MV$ 若 V 为负值 $R_A = 0.44 + 0.080MV$	$R_A$ 若 X 为正值 $R_A = 0.41 + 0.055MX$ 若 X 为负值 $R_A = 0.41 + 0.080MX$
$R_T$ 若 W 为正值 $R_T = 1.33 + 0.146M(W - 0.005S)$ 若 W 为负值 $R_T = 1.33 + 0.180M(W - 0.005S)$	$R_T$ 若 Y 为正值 $R_T = 1.55 + 0.146M(Y - 0.005S)$ 若 Y 为负值 $R_T = 1.55 + 0.180M(Y - 0.005S)$
$R_N = R_T - R_A$	$R_N = R_T - R_A$

### 三、用密度法测定重油的结构族组成

如前所述,烃类的密度是与其结构有密切联系的,当分子量相近时,芳香烃的密度最大,烷烃的最小,环烷烃的居中。这就提供了用密度关联油品组成结构的可能性。这个关系可用每个碳原子所占摩尔体积( $M_c/d$ )来表征,其中  $M_c$  表示以每个碳原子计的平均分子量,即平均分子量  $M$  除以每个平均分子中的碳原子数  $C$ 。如表 4-5-4 所示,芳香烃的结构最为紧凑,所以其  $M_c/d$  最小,而烷烃的最大。

表 4-5-4 不同结构烃中每个碳原子所占摩尔体积,  $M_c/d$ 

烃 类	$d_4^{20}$	$M$	$M_c$	$M_c/d$
己 烷	0.6594	86.17	14.36	21.78
环己烷	0.7785	84.16	14.03	18.02
苯	0.8789	78.11	13.02	14.81

经实验数据关联,得到了下列用密度、分子量及  $C$ 、 $H$  元素组成计算重油的芳碳率  $f_A$  的经验公式。芳碳率的定义是油样中的芳香碳原子数占总碳原子数的分率。因为实际油样中一般都含有杂原子,所以需要把  $M_c/d$  校正为  $(M_c/d)_c$ 。

$$\left(\frac{M_c}{d}\right)_c = \frac{M_c}{d} - 6.0 \left( \frac{100 - \%C - \%H}{\%C} \right)$$

$$f_A = 0.09 \left( \frac{M_c}{d} \right)_c - 1.15 \left( \frac{H}{C} \right) + 0.77$$

如假定整个环系均为蒾位缩合,且环烷环都是六员环并与芳香环并合,那么根据芳碳率、平均分子量和元素组成还可以求得其它结构参数如下:

$$C_A = C_T \times f_A$$

$$R_A = \frac{C_A - 2}{4}$$

$$R_T = C_T + 1 - \frac{H_T}{2} - \frac{C_A}{2}$$

$$R_N = R_T - R_A$$

$$C_N = 4R_N$$

$$C_P = C_T - C_A - C_N$$

式中  $C_T$ 、 $C_A$ 、 $C_N$ 、 $C_P$ 、 $H_T$  相应为平均分子中的总碳数、芳香碳数、环烷碳数、烷基碳数和总氢数,  $R_T$ 、 $R_A$ 、 $R_N$  相应为平均分子中的总环数、芳香环数和环烷环数。

此外,在密度法中还常用缩合指数 (Condensation Index, CI) 来表示平均分子中环结构的状况。其定义为:

$$CI = \frac{2(R_T - 1)}{C_T} = 2 - H/C - f_A$$

即当分子中没有环结构 ( $R_T=0$ ) 时,  $CI$  为负值;当分子中平均为单环结构 ( $R_T=1$ ) 时,  $CI$  等于零;而当分子中平均环数  $R_T>1$  时,则  $CI$  为正值。

当直接取得试样的密度值有困难时,可用下列经验公式从氢含量 ( $\%H$ ) 计算其近似值:

$$d_4^{20} = 1.4673 - 0.0431(\%H)$$

密度法因在计算时同时需要有试样的元素组成、密度及平均分子量数据,所以也称为 E-d-M 法 (E 表示元素组成)。对于渣油,用密度法可以比较简便地求取其结构参数,因而得到了广泛应用。

此外,当只有渣油的  $H/C$  (原子比) 数据时,可用下列经验式直接计算其芳碳率  $f_A$  近似值:

$$f_A = 1.132 - 0.560(H/C)$$

其相对偏差一般在 5% 以内。

## 第六节 近代物理分析方法

近几十年来,近代物理分析方法发展很快,由于它们能快速、准确地测定化学组成和结构,已在石油分析中得到广泛的应用。本节中只就红外光谱、核磁共振波谱及质谱法在石油分析中的应用作一简述。

### 一、红外光谱法

#### 1. 概 述

红外光是指处于可见光与微波区之间的电磁波,波长从  $0.78\mu\text{m}$  到  $1000\mu\text{m}$  的区域,通称为红外区。根据波长,红外区又可分为三个区域,即波长为  $0.78\sim 2.5\mu\text{m}$  (波数为  $12820\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ) 的近红外区,波长为  $2.5\sim 25\mu\text{m}$  (波数为  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ) 的中红外区,波长为  $25\sim 1000\mu\text{m}$  (波数为  $400\sim 10\text{cm}^{-1}$ ) 的远红外区。一般所指的是对有机化合物测定有着重要实用价值的中红外区。

当一束连续波长的红外光(波长为  $2.5\sim 25\mu\text{m}$ )照射物质时,物质吸收了其中某些特定波长的光,引起物质分子振动-转动能级的跃迁,通过仪器记录下不同波长处的透光率(或吸光度)的变化曲线,则称为该物质的红外吸收光谱(Infra-red absorption spectrum,简称 IR)。

红外光谱的横坐标表示波长( $\mu\text{m}$ )或波数( $\text{cm}^{-1}$ ),纵坐标则表示其吸收强度,可用透射率  $T$  或吸光度  $A$  来表示,两者的关系是:

$$A = \lg\left(\frac{1}{T}\right)$$

分子振动可分为伸展振动和弯曲振动。伸展振动又可分为对称伸展振动和反对称伸展振动。弯曲振动有面内变形振动和面外变形振动,面内变形振动又可以分为剪式振动和面内摇摆振动,面外变形振动则可分为扭曲振动和面外摇摆振动。

红外光谱仪主要有两大类,即色散型红外分光光度计和干涉分光傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infra-red spectrometer,简称 FT-IR),新近还出现了以激光做光源的激光红外光谱仪。红外光谱的光源一般采用近于黑体特性的白炽能斯特(Nernst)灯和硅碳棒,其色散元件有棱镜和光栅两种,目前多采用衍射光栅。傅里叶变换红外光谱仪由光学探测部分和计算机部分组成。它具有分辨能力高(达  $0.1\text{cm}^{-1}$ )、扫描时间短、测量范围宽等优点。

图 4-6-1 为胜利原油减压渣油的红外光谱图。

整个红外光谱图可以分为特征官能团区( $4000\sim 1333\text{cm}^{-1}$ )和指纹区( $1333\sim 667\text{cm}^{-1}$ )。

#### (1) 特征官能团区

在特征官能团区可分三个波段来观察:

##### ① $4000\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 区

这个区域的吸收带表征有含氢原子的官能团(伸展振动)存在,如 OH( $3700\sim 3200\text{cm}^{-1}$ ), COOH( $3100\sim 2500\text{cm}^{-1}$ ), NH( $3500\sim 3300\text{cm}^{-1}$ )等。

烯氢、芳氢则出现在  $3100\sim 3000\text{cm}^{-1}$  附近。

甲基、亚甲基吸收出现在  $2950\sim 2850\text{cm}^{-1}$  及  $1455\text{cm}^{-1}$  处,  $1390\sim 1350\text{cm}^{-1}$  的谱带是甲基的特征峰。

##### ② $2500\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 区

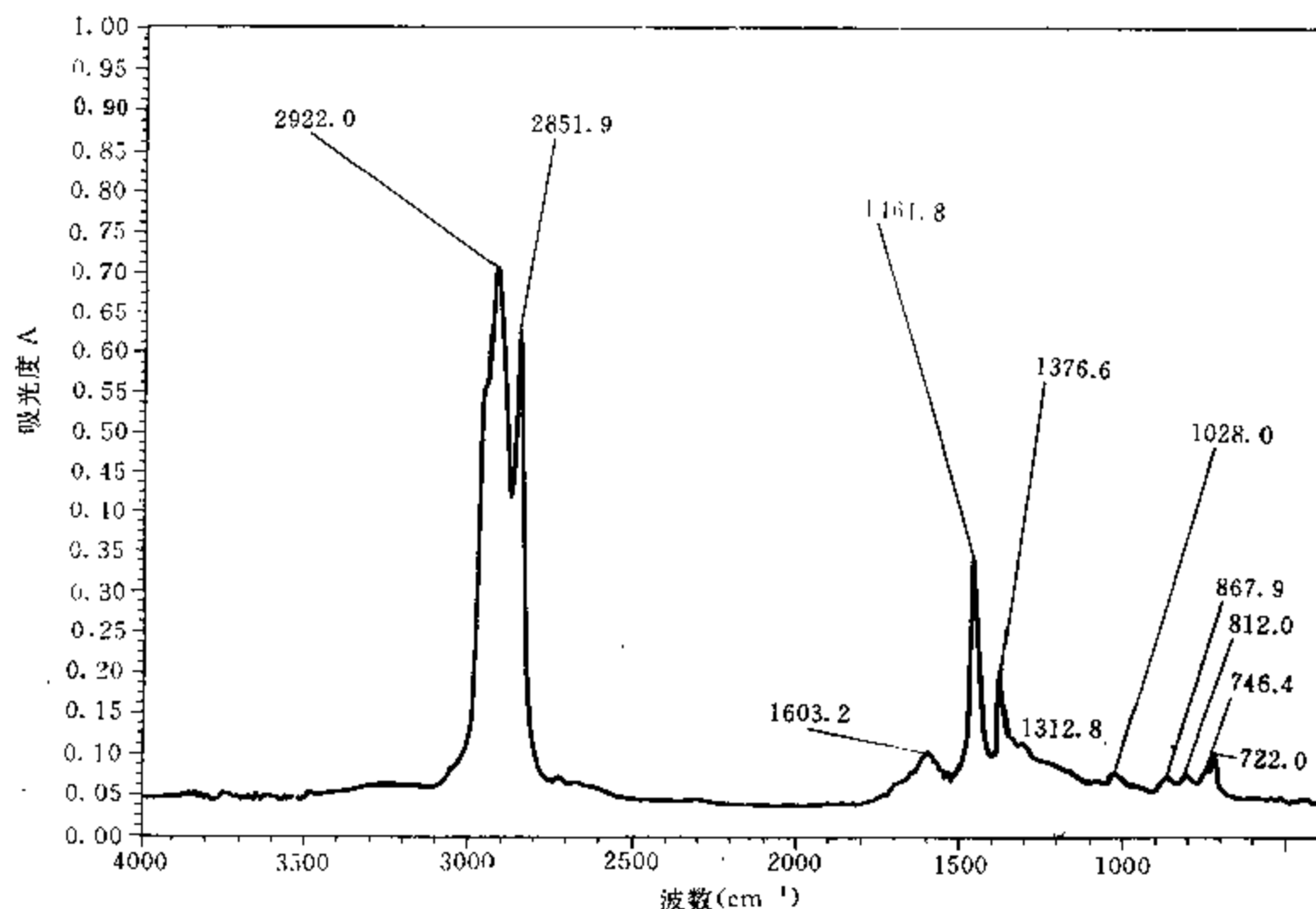


图 4-6-1 胜利原油减压渣油的红外光谱图

这一区域出现的吸收,表征含有三键的化合物,如 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 、 $\text{—C}\equiv\text{N}$ ,也表征含 $\text{X—H}$ 基化合物(如 $\text{SH}$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{PH}$ 等)的存在。

### ③ $2000\sim 1333\text{cm}^{-1}$ 区

这一区域出现的吸收,表征有双键的化合物。

酸酐、酰卤、酯、醛、酮、羧酸、酰胺中的 $\text{C=O}$ 伸展振动峰大致按照上述顺序由高到低依次出现在 $1870\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 区。此外,烯、芳环、氮杂环和硝基物也在此区域内有吸收。在 $1650\sim 1550\text{cm}^{-1}$ 处还有 $\text{N—H}$ 变形振动峰。

### (2) 指纹区

在 $1333\sim 667\text{cm}^{-1}$ 指纹区内的吸收对反映化合物特征性来说是很强的,它可分为两个波段来观察。

#### ① $1330\sim 900\text{cm}^{-1}$ 区

这一区域包括 $\text{C—O}$ 、 $\text{C—N}$ 、 $\text{C—F}$ 、 $\text{C—P}$ 、 $\text{C—Si}$ 、 $\text{P—O}$ 、 $\text{Si—O}$ 等单键的伸展振动吸收和 $\text{C=S}$ 、 $\text{S=O}$ 、 $\text{P=O}$ 等重键的伸展振动吸收以及 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CHR=CH}_2$ 和 $\text{CHR=CHR'}$ (反式)骨架或变形振动吸收。所包括的化合物很广泛,如醇、醚、羧酸、酯、胺及有机含硫化合物等。

#### ② $900\sim 667\text{cm}^{-1}$ 区

这一区域的吸收峰是很有用的。例如可以显示 $(\text{CH}_2)_n$ ( $n>4$ )的存在,以及双键取代程度和构型、苯环取代位置等。

石油分析中经常涉及的红外光谱特征吸收峰见表 4-6-1。



表 4-6-1 石油分析中经常涉及的红外光谱特征吸收峰

波数范围 $\text{cm}^{-1}$	表征基团	波数范围, $\text{cm}^{-1}$	表征基团
3700~3200	OH(酚及醇)	1620~1590	芳香 C=C
3500~3300	NH	1475~1450	$\text{CH}_2, \text{CH}_3$
3110~3000	芳香 C-H	1390~1350	$\text{CH}_3$
2950~2850	$\text{CH}_2$	900~650	取代苯 C-H
1870~1600	C=O	800~690	$(\text{CH}_2)_n$

## 2. 红外光谱在石油分析中的应用

红外光谱在石油分析中应用很广,可以用于样品中官能团的鉴定、催化剂表面性质的测定,还可以用来分析油样的组成。现举例如下:

### (1) 红外光谱法分析润滑油馏分的结构族组成

此法适用于测定沸程为 350~500℃、平均分子量为 290~500 的润滑油馏分结构族组成,油样应不含添加剂。用红外分光光度计直接测定并记录试样在 1650~1500 $\text{cm}^{-1}$ 和 800~600 $\text{cm}^{-1}$ 两波段的吸收光谱。用基线法测得试样在 1610 $\text{cm}^{-1}$ 及 720 $\text{cm}^{-1}$ 两处的吸光度,按比耳定律分别求出相应的最大吸收系数  $\epsilon_{\text{max}}^{1610}$  和  $\epsilon_{\text{max}}^{720}$ ,再用下列各式计算出试样的碳分布,再由碳分布及其平均分子量求出试样的总环数、芳香环数和环烷环数:

$$C_P\% = 6.6\epsilon_{\text{max}}^{720} + 29.9$$

$$C_A\% = 9.8\epsilon_{\text{max}}^{1610} + 1.2$$

$$C_N\% = 100 - (C_P\% + C_A\%)$$

同时,还可根据 2960 $\text{cm}^{-1}$ 、2930 $\text{cm}^{-1}$ 、1380 $\text{cm}^{-1}$ 、970 $\text{cm}^{-1}$ 处的  $\epsilon_{\text{max}}$  计算出甲基、亚甲基、次甲基及季碳的摩尔分数。

### (2) 红外光谱法测定加氢后 $\alpha$ -烯烃叠合油的 $\text{CH}_3/\text{CH}_2$

此法适用于溴价低于 2gBr/100g、分子量在 390~960 之间的加氢后  $\alpha$ -烯烃叠合油中  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  的测定。

测量并记录试样在 1450~1250 $\text{cm}^{-1}$ 及 850~650 $\text{cm}^{-1}$ 两区间的吸收光谱,求出 690~800 $\text{cm}^{-1}$ 区间的峰面积( $S_{690\sim800}$ )及 1380 $\text{cm}^{-1}$ 处吸光度( $A_{1380}$ ),用下式计算可得试样的  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ 。

$$\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} = \bar{m} \frac{A_{1380}}{S_{690\sim800}}$$

式中  $\bar{m}$  为一比例系数,是用  $\text{C}_8\sim\text{C}_{16}$  正构烷烃标样求得。

### (3) 红外光谱法测定油样中的 $\text{CH}_2/\text{CH}_3$

对  $\text{C}_5\sim\text{C}_{16}$  正构烷烃的红外光谱进行考察,发现其 1460 $\text{cm}^{-1}$  和 1380 $\text{cm}^{-1}$  峰的吸光度之比与分子中亚甲基与甲基的比值之间近似存在着线性关系,其关系式为:

$$\frac{\text{CH}_2}{\text{CH}_3} = 2.93 \frac{A_{1460}}{A_{1380}} - 3.70$$

此式可用于对油样的  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  进行估算。

## 二、核磁共振波谱法

### 1. 概 述

核磁共振(Nuclear magnetic resonance, 简称 NMR)是由于核自旋能级的跃迁而产生的, 因为核自旋能级之间的能量差比分子中化学键的振动能级间的能量差小, 所以所吸收的电磁波的频率更低, 为兆赫数量级, 属于射频区频率范围。核磁共振波谱能提供分子中不同类型的氢(或碳)原子的相对数目以及这些不同类型氢(或碳)原子所处的化学环境。

核磁共振波谱实际上也是一种吸收光谱。紫外-可见光吸收光谱来源于分子中电子能级间的跃迁, 红外吸收光谱来源于分子振动-转动能级间的跃迁, 而核磁共振波谱则是来源于原子核能级间的跃迁。当无外磁场存在时, 原子核能级是简并的, 只有在强磁场的作用下, 才发生能级裂分, 当吸收的辐射能量与核能级差相等时, 辐射能量就被吸收而发生能级的跃迁。这就是所谓核磁共振现象。

核磁共振现象与原子核的自旋量子数( $I$ )有关,  $I$  不等于零的原子核原则上均可有核磁共振信号, 而  $I$  为零的原子核由于没有磁矩, 所以不会发生核磁共振现象。目前应用较多的是核磁共振氢谱和碳谱( $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$ )。其中碳谱, 由于  $^{12}\text{C}$  的  $I$  为零, 所以只能测定其同位素  $^{13}\text{C}$  的核磁共振信号, 但由于  $^{13}\text{C}$  的天然丰度只有 1.069%, 其测定比较困难, 这个问题近年来已随着核磁共振仪的改进而得到了解决。

核磁共振仪主要由磁铁、探头、谱仪三大部分组成。磁铁的功能是产生一个恒定的磁场, 有永久磁铁、电磁铁和超导磁铁三种。磁场的强度越高, 仪器的灵敏度也越高, 超导磁铁的强度可达  $1.2 \times 10^5$  高斯。探头放置在磁铁之间, 用来检测核磁共振信号。谱仪是由射频发生器和信号放大显示装置等构成。它有两种类型, 一种是用连续改变频率或磁场的方式扫描, 另一种是脉冲傅里叶变换方式, 后者比前者性能更为优越。磁场强度越强其对应的射频频率也越高, 仪器的灵敏度也就越高, 所以核磁共振仪一般以其射频的频率来表征其性能。用普通电磁铁时, 其射频频率一般为 80~100MHz, 而用超导磁铁时则可达 400 甚至 600MHz。

在恒定的磁场中, 同种原子核的共振频率并不是一个定值, 而是随核的化学环境不同而有微小的差别, 即所谓化学位移(Chemical shift)。这个发现非常有意义, 正是由于这个化学位移

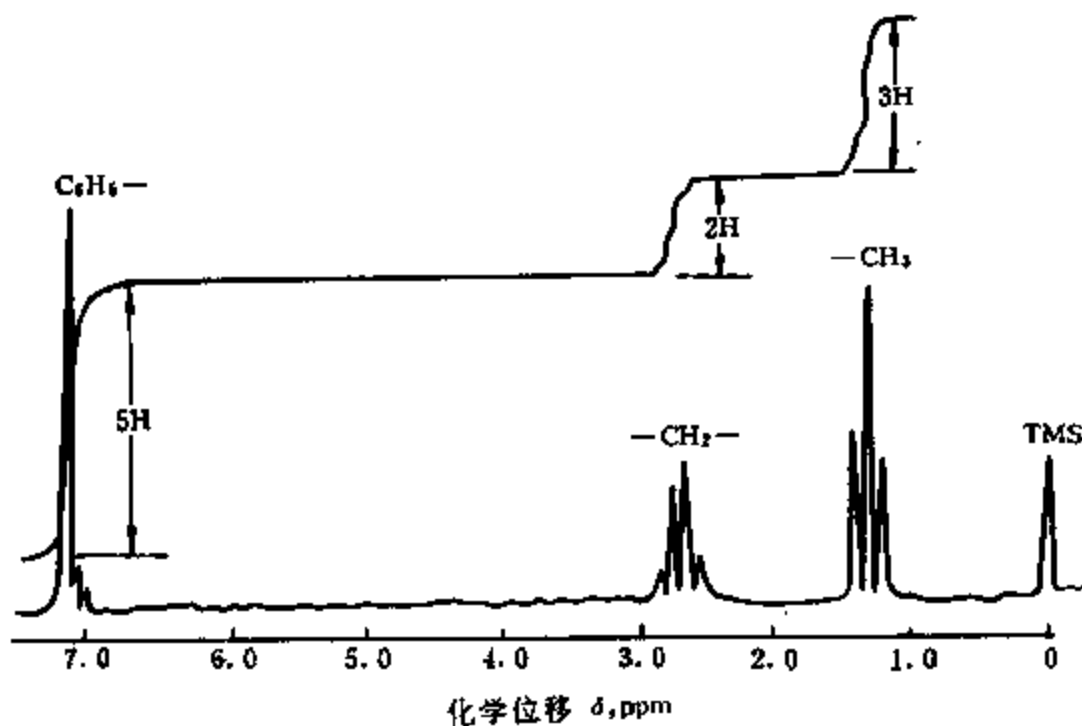


图 4-6-2 乙基苯核磁共振氢谱图

传递了分子结构的信息, 才使得核磁共振波谱技术能作为一种重要的分析手段。由于这种化学位移的绝对值很小, 一般采用以某一标准物(通常是四甲基硅 TMS 或六甲基二硅醚 HMDS)的峰为基准进行比较, 其相对的变化值用 ppm 来表示。

核磁共振波谱图的横坐标为化学位移  $\delta$  (ppm), 纵坐标是共振吸收峰强度, 其峰面积与分子中这类核的数目成正比。

图 4-6-2 为乙基苯的核磁共振氢谱图, 此图很清楚地表明乙基苯分子中  $\text{C}_6\text{H}_5-$ 、 $-\text{CH}_2-$  及  $-\text{CH}_3$  这三个基团中的氢具有不同的化学位移, 其峰面积则相应表示了其相对含量。

## 2. 核磁共振法在石油分析中的应用

核磁共振法在石油分析中的应用日益广泛, 尤其是对于难挥发的重质油样的分析更具有

其独特的优越性,成为必不可少的手段。

### (1) 核磁共振氢谱法测定石油样品中烯烃的含量

此法可按照表 4-6-2 中的化学位移,再根据核磁共振氢谱图中的峰面积求得各类烯烃及总烯烃的含量。

表 4-6-2 各类烯烃质子的核磁共振谱峰化学位移  
(以 HMDS 为基准)

烯烃质子类型	化学位移 $\delta$ , ppm
$R-CH=CH_2$	5.55~6.00
$R-CH=CH-R'$	5.30~5.55
$R-CH=C \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$	5.20~5.30
$R-CH=CH_2$	4.75~5.20
$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} C=CH_2$	4.50~4.75

### (2) 核磁共振氢谱法测定石油烃支化度

此法适用于测定石油烃的支化度(Branchiness Index,简称 BI),试样中其它有机物质含量须低于3%。在样品的核磁共振氢谱图上,将化学位移  $\delta$  在 0.5~1.0ppm 之间的归属为甲基中氢的贡献, $\delta$  在 1.0~3.5ppm 之间的为亚甲基及次甲基中氢的贡献。根据这两段的峰面积  $S_{CH_3}$  及  $S_{(CH_2+CH)}$ ,用下式算出试样的支化度:

$$BI = \frac{\frac{1}{3}S_{CH_3}}{\frac{1}{2}S_{(CH_2+CH)}}$$

### (3) 核磁共振氢谱法测定重质油的芳香度(即芳碳率)

减压渣油的核磁共振氢谱如图 4-6-3 所示,按表 4-6-3 中不同化学环境的氢的归属,从图可以得到  $H_A$ 、 $H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、 $H_\gamma$  四类氢的分率。配合以油样的碳氢元素组成,并假定:①油样为纯碳氢化合物;②油样平均分子中饱和部分的氢碳原子比为 2。这样,可用下式算出油样的芳香度(Aromaticity,即芳碳率) $f_A$ 。

$$f_A = \frac{C/H - (H_\alpha + H_\beta + H_\gamma)/2H_T}{C/H}$$

式中 C/H 为碳氢原子比,而  $H_T$  是平均分子中的总氢原子数。如已测得油样的平均分子量,那就还可以通过计算得到环烷碳率  $f_N$ 、烷基碳率  $f_P$ 、芳香碳数  $C_A$ 、环烷碳数  $C_N$ 、烷基碳数  $C_P$ 、芳香环数  $R_A$ 、环烷环数  $R_N$  等一系列结构参数,这些参数能较好地表征重质油的平均结构。

表 4-6-3 重质油核磁共振氢谱的归属

符 号	归 属	化学位移 $\delta$ , ppm (以 TMS 为基准)
$H_A$	与芳香碳直接相连的氢	6.0~9.0
$H_\alpha$	与芳香环的 $\alpha$ 碳相连的氢	2.0~4.0
$H_\beta$	芳香环的 $\beta$ 碳上的氢以及 $\beta$ 以远的 $CH_2$ 、 $CH$ 基上的氢	1.0~2.0
$H_\gamma$	芳香环的 $\gamma$ 位及 $\gamma$ 以远的 $CH_3$ 基上的氢	0.5~1.0

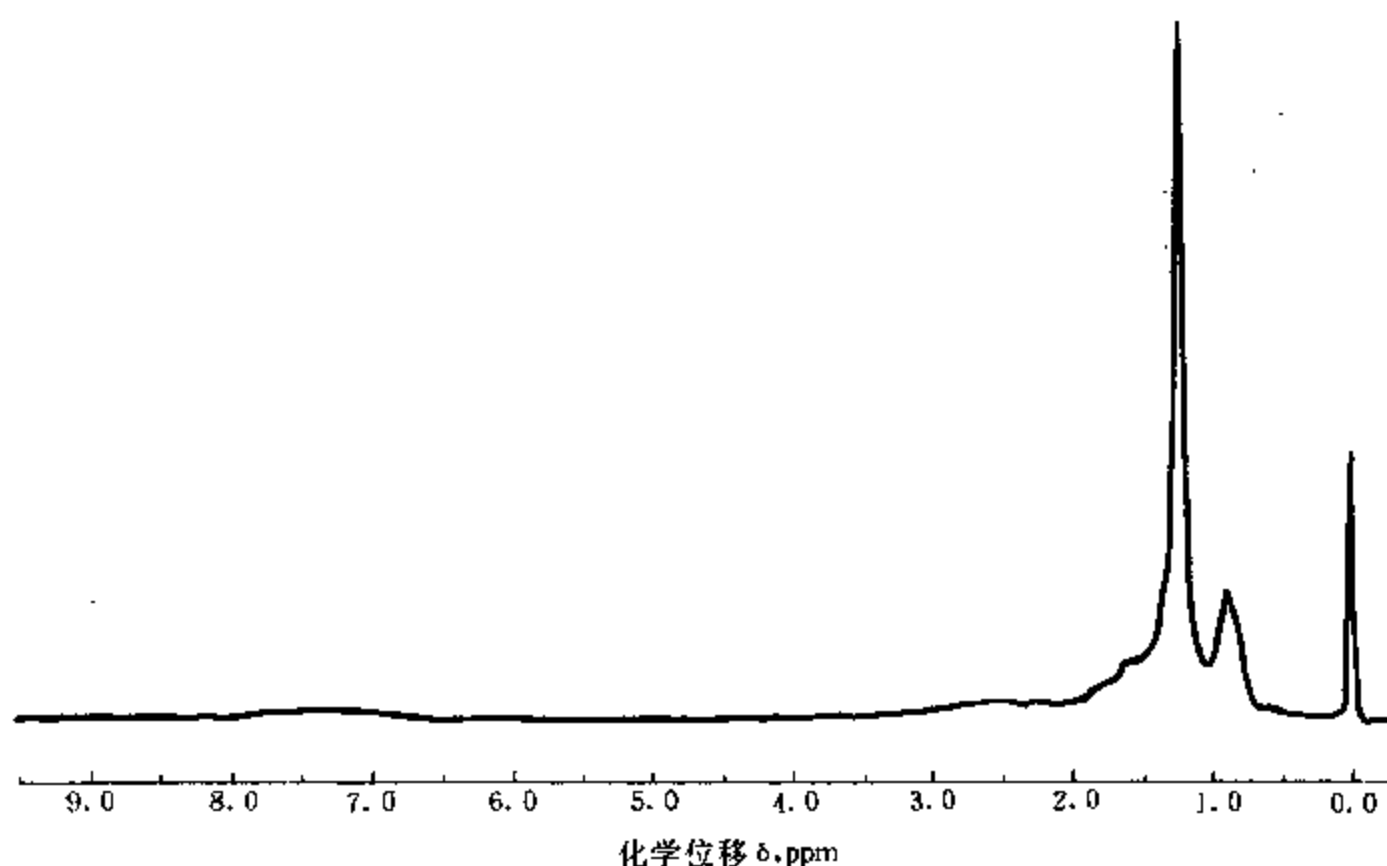


图 4-6-3 孤岛减压渣油核磁共振氢谱( $^1\text{H}$ -NMR)图

#### (4) 核磁共振碳谱法测定渣油及其组分的芳香度

采用一些特殊的技术后,从核磁共振碳谱可直接得到关于样品分子中碳骨架结构的定量信息。图 4-6-4 为孤岛原油减压渣油的 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图。在核磁共振碳谱图中,饱和碳和芳香碳的化学位移相差较大,前者的 $\delta$ 在 $0\sim 70\text{ppm}$ 之间,后者的 $\delta$ 在 $100\sim 200\text{ppm}$ 之间。所以,根据饱和碳区的面积 $A_s$ 及芳香碳区的面积 $A_A$ 可以直接得出试样的芳香度 $f_A$ ,即

$$f_A = \frac{A_A}{A_s + A_A}$$

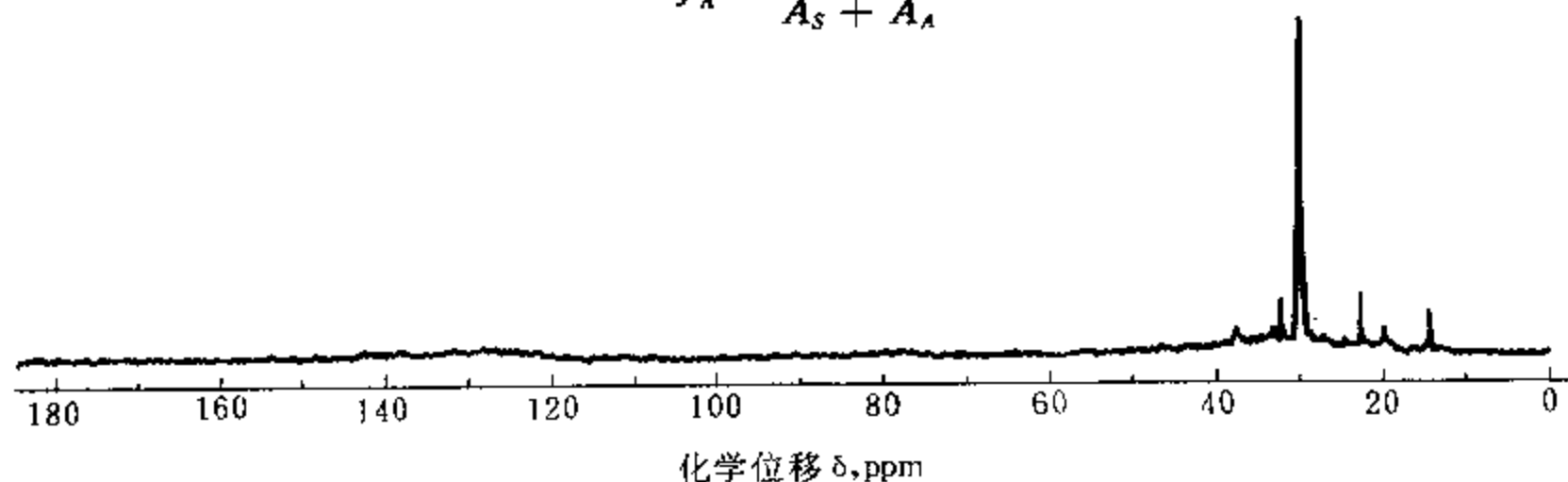


图 4-6-4 孤岛原油减压渣油的核磁共振碳谱( $^{13}\text{C}$ -NMR)图

### 三、质谱法

#### 1. 概述

所谓质谱(Mass spectrum,简称 MS)就是显示分子及其碎片的质量谱图。用质谱法进行分析时,必须把样品分子在质谱仪中通过离子化的方法变成带电荷的一系列离子,再通过分离器把离子按其质荷比(质量与电荷之比, $m/e$ )进行分离,然后通过检测器把这些离子的相对丰度进行检测和记录,以取得该样品的质谱图。人们可根据形成这些离子的规律来解析质谱图,得到所需的该物质的分子量、结构或组成的信息。

质谱仪的工作是由样品的离子化、离子的分离和离子的检测这三步组成。

### (1) 样品的离子化

样品在高真空中受热气化,以气态进入离子化室。使样品离子化的方法很多,其中最常用的是电子轰击离子化法。采用此法时,样品分子受到高能(50~100eV)电子流的轰击而形成分子离子(即母离子),同时有一部分分子离子还会碎裂成为质量较小的子离子及中性碎片。因为离子化室的外壁带有正电荷,所以各种不同质量的正离子(包括母离子和子离子)都会被赶出离子化室,并由电位差为几百至几千伏的电场加速进入分离系统。

### (2) 离子的分离

经加速的离子在分离系统中,因受与其前进方向相垂直的磁场的作用,其飞行途径弯曲成弧形。在一定的磁场强度下,离子行进轨道的曲率半径取决于其质荷比 $m/e$ 。这样,便可将离子束中的各种离子按其 $m/e$ 的不同而依次分开。

### (3) 离子的检测

具有各种不同 $m/e$ 的离子流到达检测系统后即产生信号,其强度和离子数成正比。如以 $m/e$ 为横坐标,离子的相对丰度(相对强度)为纵坐标,即可得到该样品的质谱图。质谱图一般采用如图4-6-5所示的“条图”形式表示,其中将最强的离子峰的相对丰度定为100%。

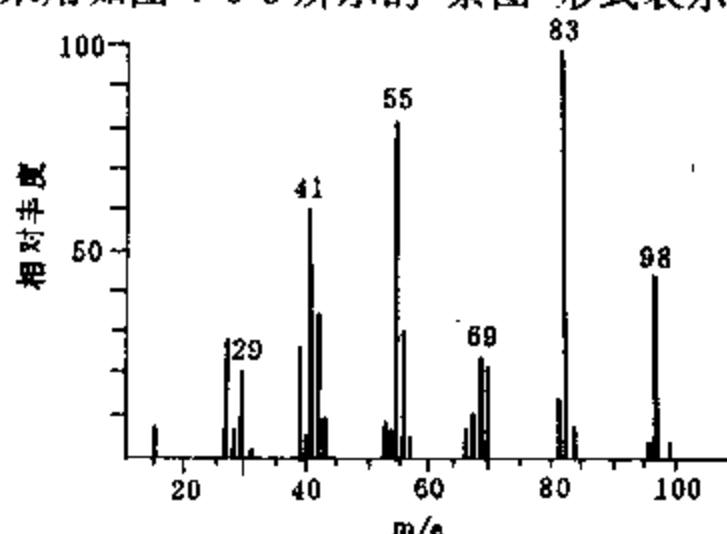


图 4-6-5 甲基环己烷质谱图

近年来,质谱仪已相当普遍地与色谱仪结合起来组成了色谱-质谱仪(GC-MS),其中以质谱部分作为色谱分离的检测器。色谱-质谱仪已成为目前高效、快速、微量组成分析和结构鉴定的有力工具。

## 2. 质谱法在石油分析中的应用

### (1) 石油烃的组成分析

#### ① 汽油的组成分析

首先测定试样的低分辨高电压质谱图,再根据各类烃的特征质谱峰组的加和,选择逆矩阵系数,建立六元一次方程组,以求得各类烃的相对含量。经归一化后,即可得到汽油中的链烷、一环环烷、二环环烷、烷基苯、茚满或萘满、茚类的重量百分含量。如样品中含有烯烃,则可用测定硫酸处理前后样品质谱图的方法进行分析。

#### ② 中间馏分(200~350℃)组成分析

对煤柴油也是用低分辨高电压质谱法进行组成分析,可得到其中链烷、单环环烷、二环环烷、三环环烷、烷基苯、茚满或萘满、茚类、萘、萘类、茈类、茈烯类和三环芳烃等12种烃类的含量。

#### ③ 重馏分油(350~500℃)的组成分析

使用低分辨质谱法时,样品需用液相色谱法预分离为饱和烃和芳香烃两部分,然后分别用质谱法分析。饱和烃部分可给出链烷和单、双、三、四、五、六环环烷的含量;芳香烃部分可给出烷基苯、环烷苯、二环烷苯、萘类、茈类、茈类、茈类、茈类、茈类、茈类、茈类、二苯并蒽、苯并噻吩、二苯并噻吩和萘并噻吩类的含量。如用高分辨质谱法,则样品不需预分离,可直接给出22类组分的含量。

### (2) 石油中非烃化合物的分析

对于石油中非烃化合物一般需要先离子交换等方法浓缩后,才能用色谱-质谱法定性。如对催化裂化汽油和柴油中的碱性含氮化合物,联合应用毛细管色谱和低电压质谱法,可鉴定出其中苯胺-吡啶系、四氢化喹啉系、喹啉系和环戊喹啉-二苯胺系化合物。

### (3) 原油中生物标志化合物的分析

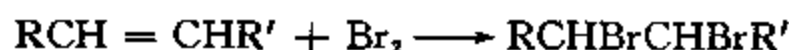
原油中的生物标志化合物有类异戊二烯烷烃、萜烷、甾烷、甾族芳烃、卟啉等类。这些化合物在石油中的含量很少,有的只有百万分之几,只有采用近代分析仪器特别是毛细管气相色谱、高效液相色谱和质谱等手段,才能提供快速的分析。例如可用低电压质谱分析法鉴定出原油中所含卟啉的主要类型。

## 第七节 其它化学组分分析方法

### 一、用卤素加成法测定不饱和烃含量

大家知道,天然石油一般都不含有烯烃,而石油的一些二次加工(热转化和催化裂化等)产品中则含有一定量烯烃和二烯烃,其结构可以是链状的,或是环状的,也含有带有不饱和键侧链的芳香烃。

测定石油产品中不饱和烃含量的方法最常用的是卤素(溴或碘)加成法,所得含量指标称为溴价或碘价(以每 100 克油样所消耗的溴或碘的克数,即以  $\text{gBr}/100\text{g}$  或  $\text{gI}/100\text{g}$  为计量单位)。其反应如下:



该反应需在常温下且无阳光直接照射时,才能选择性地,若在较高的温度和有阳光直接照射时则会发生取代副反应,影响分析结果。

假定油品中的不饱和烃全是单烯烃,则油品中烯烃的含量(m%)可用下式求得。

$$\begin{aligned}\text{烯烃含量} &= \frac{\text{溴价} \times \text{油品平均分子量}}{160} \\ &\text{或} = \frac{\text{碘价} \times \text{油品平均分子量}}{254}\end{aligned}$$

测定溴价时,常用溴和溴化钠在甲醇中的溶液为试剂。加成反应后过剩的溴用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定。

目前,常用电量法测定石油产品的溴价。测定时,将试样注入到含有一定量溴的特殊电解液中,试样中烯烃同溴发生加成反应所消耗的溴由电解阳极所发生氧化反应产生的溴加以补充:

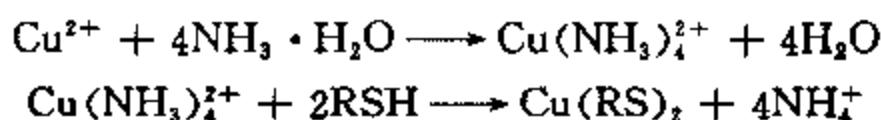


测定补充溴所消耗的电量,根据法拉第电解定律,即可求得试样的溴价。

### 二、硫醇硫的测定和博士试验

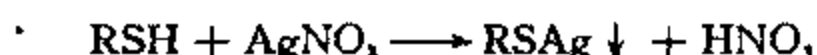
#### 1. 硫醇硫的测定方法

发动机燃料中的硫醇硫可用氨-硫酸铜法(GB505-82)测定。此法以硫酸铜与氨水形成的深蓝色的铜四氨络合物为滴定剂滴定试样,它能和试样中的硫醇反应使蓝色消失。当水层的蓝色不再消失时,表明已到达终点。根据氨-硫酸铜溶液的滴定度,可算出硫醇硫在试样中的含量。其主要反应为:



此外,还可用电位滴定法(GB1792-88)测定硫醇硫的含量。测定时,将试样溶解在乙酸钠

的异丙醇溶液中,用硝酸银的异丙醇标准溶液进行电位滴定。其反应为:

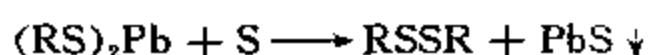
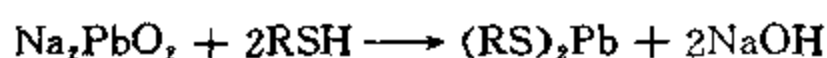


试样中的硫醇与硝酸银反应生成难溶的硫醇银沉淀。用甘汞参比电极和银-硫化银指示电极之间的电位突跃指示滴定终点。根据滴定消耗的标准的硝酸银-异丙醇溶液的体积数,计算试样的硫醇硫的含量。此法快速、准确,适用于硫醇硫含量在 3~100ppm 范围内、元素硫含量小于 5ppm 且不含硫化氢的试样。

## 2. 博士试验(Doctor test)

博士试验(ZBE31002-87)是一种对轻质石油产品中硫醇进行定性测定的方法。

测定时,将 10mL 试样与 5mL 亚铅酸钠溶液放入带磨口塞的 25mL 量筒内,然后剧烈振荡混合物 15 秒钟。若混合物颜色没有发生变化或变成黄色,说明试样中不含硫化氢和过氧化物。接着向混合物中加入少量硫磺粉,使试样和亚铅酸钠的界面上盖上一薄层硫磺。再剧烈振荡 15 秒钟,静置 1 分钟,观察两相界面上硫磺的颜色变化。这两步的反应如下



若界面上呈桔红色、棕色或黑色,则表示硫醇存在。

如试油中含有硫化氢,它会与亚铅酸钠反应生成黑色的硫化铅而对分析产生干扰。所以需先加入氯化镉溶液,使之与硫化氢生成硫化镉沉淀而除去。如试样中含有过氧化物,则试验结果无效。

如表 4-7-1 所示,不同分子量和结构的硫醇的博士试验最低检测浓度是不同的,对分子量较大的硫醇较为灵敏。对汽油等轻质油品而言,博士试验阳性表明其中硫醇的最低含量为 2.5~20ppm。

表 4-7-1 各种硫醇的博士试验灵敏度

化合物	灵敏度,ppm	化合物	灵敏度,ppm
甲硫醇	20	正-戊硫醇	3
正-丙硫醇	6	正-己硫醇	2
异-丙硫醇	5.5	正-辛硫醇	2
异-丁硫醇	4	正-十二硫醇	1.5
叔-丁硫醇	5	苯硫酚	21

## 三、酸值(或酸度)和碱性氮含量的测定

### 1. 酸度和酸值的测定

前已述及,石油产品中有机酸的含量用酸度或酸值表示。酸度为中和 100mL 试油所需要的氢氧化钾的 mg 数(mgKOH/100mL),用于轻质油品分析;酸值为中和 1g 试样所需要的氢氧化钾的 mg 数(mgKOH/g),用于重质油品分析。

测定的方法是先用乙醇在加热情况下将试样的中酸性物质抽出,然后用已知浓度的氢氧化钾乙醇溶液滴定。因是强碱滴定弱酸,通常用碱性蓝 6B 或甲酚红作指示剂。对于深色油品,滴定终点变色不易判断,则可用电位滴定法。

### 2. 碱性氮含量的测定

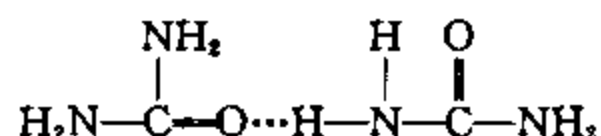
以苯-冰乙酸为溶剂,将样品溶解后,用高氯酸的冰乙酸标准溶液进行滴定,以甲基紫(或

结晶紫)作指示剂或用电位差法求得终点。根据消耗的高氯酸-冰乙酸标准溶液的浓度和体积,可计算出样品中碱性氮的含量。

#### 四、用尿素包合法分离正构烷烃

在实验室里,尿素包合法是一种测定油样中正构烷烃的方法,同时在工业上它又是一种降低油品凝点的脱蜡过程,即所谓尿素脱蜡(Urea dewaxing)。现将其原理简述如下。

研究表明,尿素本身是四方晶系结构,当它与正构烷烃相遇时,会借助于如下的分子间氢



键结合连成螺旋形的六方晶系结构,将正构烷烃分子包在螺旋的中间而形成包合物。这种具有六方晶系结构的尿素的中间通道有效直径为 0.49nm,正好能容纳直径为 0.38~0.42nm 的正构烷烃分子,两者之间以范德华力相结合。由此可见,尿素包合物生成的过程是尿素从四方晶系结构向六方晶系结构转变的过程。此过程往往需要几十分钟甚至几小时才能完成。

对于正构烷烃,凡分子中的碳原子数  $\geq 6$  的均可在室温下与尿素形成包合物。当烃类分子中带有支链或环状结构时,若分子中直链的部分有足够的长度,那就也有可能形成尿素包合物,如取代基越大、数目越多或距端点越远,则分子中的直链部分必须越长才能包合。不同结构的烯烃与尿素形成包合物的情况与相应的烷烃接近,但其稳定性稍逊。

尿素包合物的形成过程是放热的。由表 4-7-2 可见,正构烷烃的分子越大,则其每摩尔包合物的生成热也越多,也就越稳定。

由于正构烷烃的尿素包合物是属于非化学计量的物质,所以如表 4-7-2 所示两者之间的摩尔比并不是整数,它们的关系大体可用下式表示:

$$m = 0.65n + 1.5$$

式中  $m$  为包合物中尿素对正构烷烃的摩尔比, $n$  为正构烷烃的碳数。由表 4-7-2 还可看出,对于不同碳数的正构烷烃,包合物中尿素与正构烷烃的质量比较恒定,大体在 3.3 左右,这在实用上更加方便。

表 4-7-2 尿素包合物的组成及其生成热

正构烷烃	包合物的组成,尿素/正构烷烃		生成热, kJ/mol
	摩尔比	质量比	
正庚烷	6.0	3.6	30.6
正辛烷	7.0	3.7	40.6
正壬烷	7.4	3.5	49.4
正癸烷	8.3	3.5	54.8
正十一烷	9.1	3.5	61.1
正十二烷	9.5	3.3	67.4
正十六烷	11.8	3.1	87.9
正十八烷	14.0	3.3	—
正廿四烷	17.8	3.2	—
正廿八烷	21.6	3.3	—
正三十二烷	23.3	3.1	—

尿素包合的温度一般在 20~25℃。提高温度可增加作用物质之间的互溶度,降低其粘度



以改善其接触条件,然而也会使包合物的稳定性下降。当加水升温至 60~70℃即可使包合物分解。

对于粘稠油料进行尿素包合时,往往要加入溶剂,以降低体系的粘度,保证尿素与正构烷烃很好地接触。但是,由于溶剂对尿素包合物也有一定的溶解能力,所以加入的溶剂量不能过多。尿素包合时一般还需加入活化剂以加快包合物的生成速度。常用的活化剂是醇类,包括甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇等,其中以甲醇的效果最好。活化剂是极性溶剂,它能溶解油料中的极性组分,阻止它们吸附在尿素结晶上,从而有助于尿素由四方晶系向六方晶系结构的转化;另一方面,活化剂也能溶解部分尿素,这也有利于包合物的形成。

用尿素包合法来测定正构烷烃的含量只适用于沸程低于 350℃的馏分,因为在沸程更高的馏分中烃分子的结构更趋复杂,与尿素形成包合物的就不仅是正构烷烃,还会有一定量的含有长碳链的异构烷烃和环状烃。

工业上,可用尿素包合法对柴油或轻质润滑油馏分进行脱蜡以制取低凝柴油或低凝轻质润滑油。尿素脱蜡有两种方法,即干法和湿法。干法是把固体尿素和活化剂加入油料中,在 30℃下搅拌若干小时即可形成包合物。湿法则是把 60℃的尿素饱和水溶液和活化剂一起加入油料中,当温度降至 30℃时尿素即析出与正构烷烃等形成包合物。

### 主要参考文献

1. 张明南、陈汝熙、徐文俊、杨振宁等著,中国石油轻馏分的组成,科学出版社,1962。
2. 陆婉珍、汪燮卿编著,近代物理分析方法及其在石油工业中的应用,石油工业出版社,1984。
3. 杨翠定、顾侃英、吴文辉编,石油化工分析方法,科学出版社,1990。
4. 陈耀祖编著,有机分析,高等教育出版社,1981。
5. 成都科学技术大学分析化学教研室编,分析化学手册第四分册,色谱分析,化学工业出版社,1984。
6. 潘翠莪、杜桐林编,石油分析,华中理工大学出版社,1991。
7. 孙传经编著,气相色谱分析原理与技术,化学工业出版社,1981。
8. 波波夫,С. Н.,石油化学,李奉孝等译,燃料工业出版社,1955。
9. 董庆年编,红外光谱法,化学工业出版社,1979。
10. 汪燮卿等,石油学报,1(3),52(1980)。
11. 祁鲁梁、朗纫赤、汪燮卿,石油学报,2(4),107(1981)。
12. 刘素玉等,色谱,(2),70(1985)。
13. 陈秀励、范耀华、蒋解梅、于桂珍,石油炼制(分析测试增刊),1985。
14. 彭春兰、王仁安、李 华、范耀华、杨光华,石油炼制,(12),43(1986)。
15. 刘展光、阙国和、陈月珠、梁文杰,石油学报(石油加工),3(3),90(1987)。
16. 阙国和、陈月珠、梁文杰,石油炼制,(11),45(1983)。
17. 刘展光、阙国和、陈月珠、梁文杰,石油炼制,(12),53(1987)。
18. 梁文杰、韩淑琴、刘文钦,华东石油学院学报,11(2),86(1987)。
19. Snyder, L. R., Kirkland, J. J., Introduction to Modern Liquid Chromatography, 2nd ed., John Wiley Sons, New York, 1979。
20. Algelt, K. H., Gouw T. H., Chromatography in Petroleum Analysis, Marcel Dekker Inc., New York, 1979。
21. Van Nes, Van Weston, Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsevier, Amsterdam, 1951。
22. Corbett, L. W., Anal. Chem., 36, 1967(1964)。

## 第五章 石油产品的使用性能及其与化学组成的关系

国民经济和国防部门众多的各种应用场合对石油产品提出了许多不同的使用要求,而油品的使用性能与其化学组成之间有着密切的内在联系。这样,在制定各种石油产品的质量指标时,一方面,既要考虑尽量满足有关部门提出的各种使用要求,另一方面,也要考虑石油及其经过相应的加工过程后所得产物的组成和性能。也就是说,要把需要与可能这两个方面统筹兼顾,以符合总体上经济合理的原则。随着社会经济情况的变化和科学技术水平的提高,石油产品的品种和质量指标也是不断变化的。一般讲,石油产品并不包括以石油为原料合成的各种石油化工产品。现有石油产品约有 800 余种,如包括石油化工产品则达数千种之多。我国现将石油产品分为下列 6 大类。1990 年我国石油产品的构成见表 5-0-1。

表 5-0-1 我国石油产品的构成(1990 年)

产品品种	占产品总量的份额(m%)
汽油	21.6
煤油	4.3
柴油	26.1
燃料油	33.0
润滑油(及脂)	1.8
石油沥青	2.5
石油蜡	0.8
石油焦	1.5
石油化工原料	8.4
合计	100.0

量约占石油产品总量的 2~3%。

### 4. 石油蜡(Petroleum wax)

石油蜡属于石油中的固态烃类,是轻工、化工和食品等工业部门的原料,其产量约占石油产品总量的 1%。

### 5. 石油焦(Petroleum coke)

石油焦可用以制作炼铝及炼钢用电极等,其产量约为石油产品总量的 1~2%。

### 6. 溶剂和化工原料

约有 10%的石油产品是用作溶剂和石油化工原料,其中包括制取乙烯的原料——轻油,以及石油芳烃和各种溶剂油。

### 1. 燃料

燃料包括汽油(Gasoline)、喷气燃料(Jet fuel)、柴油(Diesel oil)等发动机燃料及灯用煤油、燃料油(Fuel oil)等。由表 5-0-1 可见,我国燃料占石油产品的 85%,而其中约 60%为各种发动机燃料,汽油和柴油的比例约为 1:1.2。

### 2. 润滑剂(Lubricant)

包括润滑油(Lubricating oil)和润滑脂(Lubricating grease),主要用于降低机件之间的摩擦和防止磨损,以减少能耗和延长机械寿命。其产量不多,仅占石油产品总量的 2%左右,但品种甚多。

### 3. 石油沥青(Petroleum asphalt)

石油沥青用于道路、建筑及防水等方面,其产

# 第一节 汽 油

## 一、汽油机(点燃式发动机)的工作过程及其对燃料的使用要求

### 1. 汽油机的构造及工作原理

汽油机主要用于轻型汽车,也可用于螺旋桨式飞机及快艇等。汽油机的原理构造见图 5-1-1。

活塞在气缸中上行所能达到的最高位置称为“上止点”,下行所能达到的最低位置称为“下止点”。图 5-1-2 所示为这两种情况,其中  $V_1$  为气缸总体积,  $V_2$  为燃烧室体积,两者之比  $V_1/V_2$  称为压缩比。压缩比是表征发动机性能的一个重要指标。

从上止点到下止点之间的直线距离称为冲程。

汽油机一般是以四冲程循环工作,依次完成进气、压缩、燃烧膨胀做功、排气这四个过程。有的汽油机是两冲程的。图 5-1-3 为四冲程汽油机工作循环。

#### (1) 进气过程

在这一冲程中,活塞从上止点向下止点移动,活塞上方的容积增大,气缸内的压力降低。这时进气阀启开,空气通过喉管进入混合室。同时,汽油经过导管、喷嘴在喉管处与空气混合,再进入混合室。在混合室中汽油开始气化,与空气形成可燃混合气。可燃混合气进入气缸后,因受到气缸和活塞等高温机件及残留废气的加热,

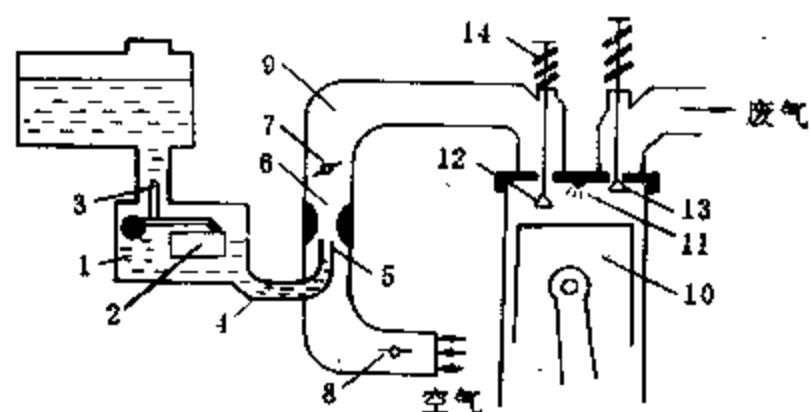


图 5-1-1 汽油机(点燃式发动机)原理构造图

1—浮子室;2—浮子;3—针形阀;4—导管;5—喷嘴;  
6—喉管;7、8—节气阀;9—混合室;10—活塞;11—火花塞;12—进气阀;13—排气阀;14—弹簧

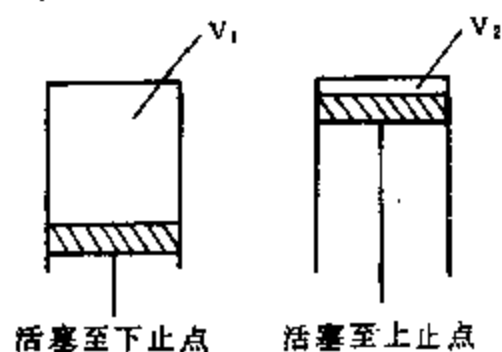


图 5-1-2 汽油机上止点与下止点示意图

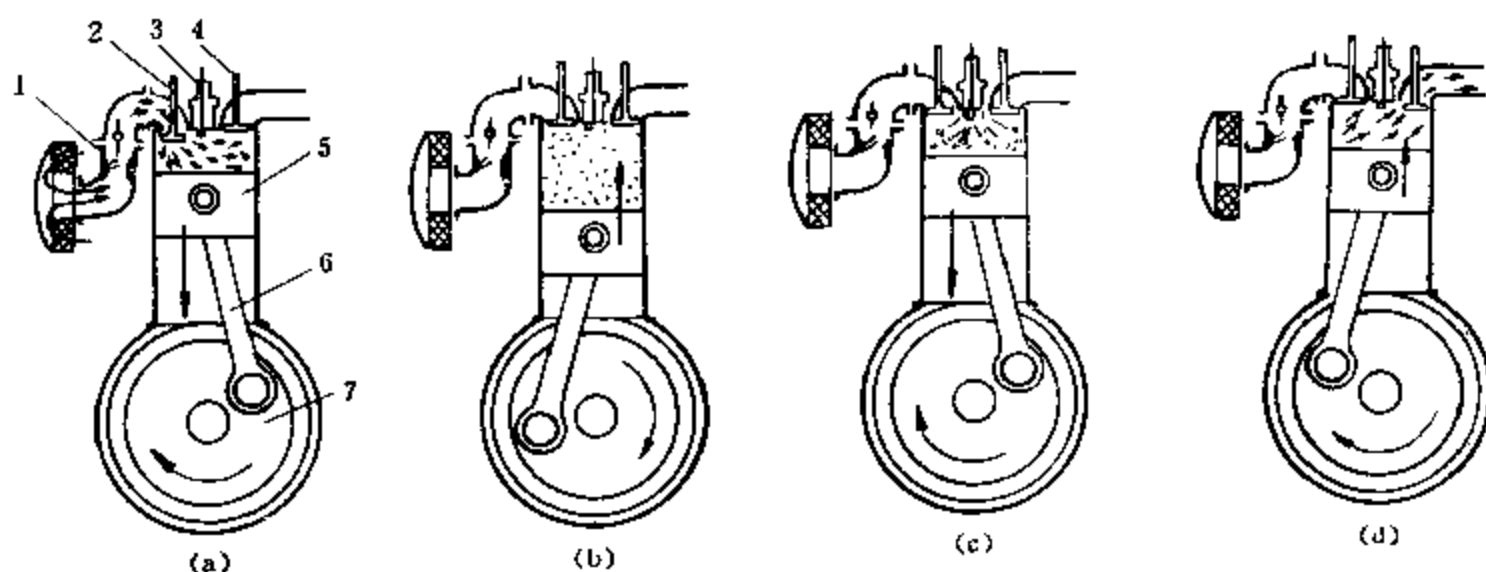


图 5-1-3 单缸四冲程汽油机工作循环

1—化油器;2—进气门;3—火花塞;4—排气门;5—活塞;6—连杆;7—曲轴。

(a) 进气过程;(b) 压缩过程;(c) 做功过程;(d) 排气过程。

使进气终了时的混合气温度达到  $85\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

#### (2) 压缩过程

在压缩冲程中,活塞由下止点向上止点运动,此时,进气阀和排气阀均关闭。气缸中的可燃混合气被逐渐压缩,其压力和温度都随之逐渐升高。当活塞运动到上止点、压缩过程终了时,被压缩混合气的压力和温度取决于其压缩比,其压力范围为  $0.7 \sim 1.5 \text{ MPa}$ , 温度可达  $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 。

### (3) 作功过程(点火燃烧)

在压缩过程终了时,进气阀和排气阀仍然关闭着。当活塞运动到接近上止点时,火花塞即发出电火花而点燃混合气,火焰以  $20 \sim 30 \text{ m/s}$  的速度迅速向四周传播燃烧。混合气燃烧产生大量的热能,使气缸内气体的温度和压力骤增。其最高燃烧温度达  $2000 \sim 2500^\circ\text{C}$ , 最高压力为  $3.0 \sim 4.0 \text{ MPa}$ 。由于高温高压气体的膨胀,将活塞向下止点推动,通过连杆使曲轴旋转而对外作功。随着活塞的向下移动,活塞上方容积增大,气体的温度、压力也随之降低。当活塞到达下止点、作功过程结束时,燃气的温度大约降至  $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ , 压力降至  $0.4 \sim 0.5 \text{ MPa}$ 。

### (4) 排气过程

当作功过程结束后,排气阀开启,活塞由下止点向上运动,燃烧后的废气被排出气缸,废气的温度约为  $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

经历上述四个过程后,汽油机就完成了—个工作循环,紧接着又进入下一个工作循环,如此周而复始,循环进行。一般汽油机都是由四个或六个气缸按一定顺序组合而连续进行工作的。

近年来,又出现了一类将液态的汽油直接喷入气缸内的压缩空气中、再用电火花点燃的新型汽油机,其性能更佳。

## 2. 汽油机对燃料的使用要求

汽油是可用作点燃式发动机燃料的石油轻质馏分。对汽油的使用要求主要有:

- (1) 良好的蒸发性能;
- (2) 良好的燃烧性能,不产生爆震现象;
- (3) 储存安定性好,生成胶质的倾向小;
- (4) 对发动机没有腐蚀作用。

## 二、汽油的蒸发性

蒸发性是汽油的最重要的特性之一。汽油进入发动机气缸之前,先要在气化室中迅速气化并同空气形成可燃混合气。一般情况下,汽油在进气管中停留时间只有  $0.005 \sim 0.05 \text{ s}$ , 在气缸内的蒸发时间也只有  $0.02 \sim 0.03 \text{ s}$ 。要在这样短的时间内形成均匀的可燃混合气,除了汽油机的构造和操作条件外,更主要的是由汽油的本身蒸发性所决定。当汽油具有良好的蒸发性时,它就较容易与空气形成均匀的可燃混合气,使发动机正常运转。如果汽油的蒸发性太差,它就不能在气缸中完全气化,使汽油机功率降低,还会造成起动和加速(尤其是冬季)的困难。反之,如果汽油的蒸发性太强,则汽油易在输油管中因气化而形成气阻,最终造成供油不足,在夏季尤其容易发生。

反映汽油蒸发性能的指标是其馏程和饱和蒸气压。

### 1. 馏程

按照 GB6536 规定的设备(见图 3-1-1)和方法将汽油试样进行蒸馏,可得到试样的馏出温度和馏出体积百分数之间的关系,也就是馏程。馏程能大体表示该汽油的沸点范围和蒸发性能。其 10%、50%、90% 各馏出温度和干点的意义如下:

(1) 10%馏出温度 它表示汽油中所含低沸点馏分的多少,对汽油机起动的难易有决定性影响,同时,也与产生气阻的倾向有密切关系。10%馏出温度越低,表明汽油中所含低沸点馏分越多、蒸发性能越强,能使汽油机在低温下易于起动,但是,该馏出温度若过低,则易于产生气阻。

汽油 10%馏出温度与发动机能迅速起动的最低温度之间的关系见表 5-1-1。它与开始产生气阻温度之间的关系见表 5-1-2。

表 5-1-1 汽油的 10%馏出温度与发动机能迅速起动的最低温度的关系

10%馏出温度,℃	54	60	66	71	77	82
最低起动温度,℃	-21	-17	-13	-9	-6	-2

表 5-1-2 汽油的 10%馏出温度与开始产生气阻温度的关系

10%馏出温度,℃	40	50	60	70	80
开始产生气阻温度,℃	-13	+7	+27	+47	+67

我国车用汽油质量标准中要求其 10%馏出温度不高于 70℃。

(2) 50%馏出温度 它表示汽油的平均蒸发性能,与汽油机起动后升温时间的长短以及加速是否及时均有密切关系。汽油的 50%馏出温度低,在正常温度下便能较多地蒸发,从而能缩短汽油机的升温时间,同时,还可使发动机加速灵敏、运转柔和。如果 50%馏出温度过高,当发动机需要由低速转换为高速、供油量急剧增加时,大部分汽油不能气化,导致燃烧不完全,严重时甚至会突然熄火。我国车用汽油质量标准中要求 50%馏出温度不高于 120℃。

(3) 90%馏出温度和终馏点(或干点) 这两个温度是表示汽油中重馏分含量的多少。如该温度过高,说明汽油中含有重质馏分过多,不易保证汽油在使用条件下完全蒸发和完全燃烧。这将导致气缸积炭增多,耗油率上升;同时蒸发不完全的汽油重质部分还会流入曲轴箱,使润滑油稀释而加大磨损。

表 5-1-3 所示为汽油干点与发动机活塞磨损及汽油消耗量的关系。由表可见,当使用干点 225℃的汽油时,发动机活塞的磨损比使用干点为 200℃的汽油大一倍,汽油消耗量也增多 7%。

我国车用汽油质量标准中要求 90%馏出温度不高于 190℃,终馏点不高于 205℃。

表 5-1-3 汽油干点与发动机活塞磨损及汽油消耗量的关系

汽油干点,℃	发动机活塞相对磨损, %	汽油相对消耗量, %
175	97	98
200	100	100
225	200	107
250	500	140

## 2. 饱和蒸气压

汽油的饱和蒸气压是用 GB-257 规定的仪器,在燃料蒸气与液体的体积比为 4:1 以及在 38℃的条件下测定的。国外将此指标称为雷德蒸气压(Reid vapor pressure,简称 RVP),它是衡量汽油在汽油机燃料供给系统中是否易于产生气阻的指标,同时还可相对地衡量汽油在储

存运输中的损耗倾向。汽油的饱和蒸气压越大,蒸发性也就越强,这样,发动机易于冷起动,但产生气阻的倾向增大,蒸发损耗也越大。我国车用汽油质量标准中规定从9月1日至2月29日使用的汽油饱和蒸气压不高于80或88kPa;从3月1日至8月30日使用的汽油,饱和蒸气压不高于67或74kPa。

对航空汽油来说,由于高空气压低,燃料中轻质馏分更易蒸发,因此要求其饱和蒸气压比车用汽油的要低得多。我国航空汽油质量标准中规定其饱和蒸气压为27~48kPa。

### 三、汽油的安定性

汽油在常温和液相条件下抵抗氧化的能力称为汽油的氧化安定性,简称安定性。安定性不好的汽油,在储存和输送过程中容易发生氧化反应,生成胶质,使汽油的颜色变深,甚至会产生沉淀。例如:在油箱、滤网、气化器中形成粘稠的胶状物,严重时会影响供油;沉积在火花塞上的胶质在高温下会形成积炭而引起短路;沉积在进、排气阀门上会结焦,导致阀门关闭不严;沉积在气缸盖和活塞上将形成积炭,造成气缸散热不良、温度升高,以致增大爆震燃烧的倾向。由此可见,汽油的安定性不好会严重影响发动机的正常工作。

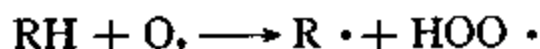
#### 1. 烃类的液相氧化原理

因为汽油的氧化安定性涉及烃类的液相氧化,所以需要对其原理加以阐明。巴赫-恩格勒的过氧化物理论和谢苗诺夫的自由基链反应理论是烃类氧化过程机理的基础。

烃类的液相氧化是指在烃类沸点以下温度进行的氧化反应,通常在常温下进行,因此也称为自动氧化。据研究,烃类的液相氧化是遵循自由基链反应机理进行的,它包括下列各步骤。

##### (1) 链的引发

烃类受氧分子的攻击后可按下式生成烃自由基和过氧化氢自由基:



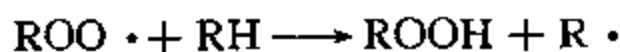
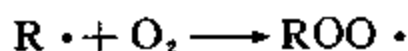
自由基还可以在外界提供能量(如光辐射)的作用下产生。当有变价金属(锰、钴、铁等)的化合物存在时,也会与烃类作用产生自由基,如:



在整个氧化反应中,链的引发是最困难的一步。

##### (2) 链的延续

自由基一旦产生便可发生下列链反应:



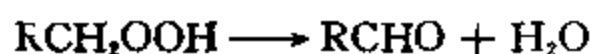
自由基 $\text{R} \cdot$ 与氧分子的加或反应发生得很快,其反应活化能接近于零,而 $\text{ROO} \cdot$ 与烃分子的反应则慢得多,两者的速度相差 $10^4 \sim 10^6$ 倍。随着反应产物的积累, $\text{ROO} \cdot$ 不仅与原始物质反应,而且更容易与氧化产物进行反应,使氧化反应不断深化。

##### (3) 链的退化分支

经研究,烃类氧化并不是简单的链反应,也不是正常的分支链反应,而是一种具有退化分支的链反应。这就是说,所产生的 $\text{ROOH}$ 还会按下式进行分解:



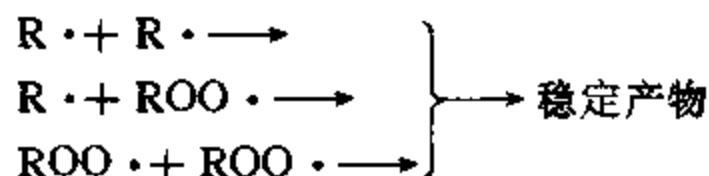
分解所产生的自由基又可引发新的反应链。由于 $\text{ROOH}$ 的反应活性远不如自由基,它还可部分转化为稳定的产物,如:



这样便使得这类分支链反应的发展比较缓和,所以叫做退化分支链反应。

#### (4) 链的终止

自由基的消失主要由于它们之间的相互结合,也可能发生在和器壁的碰撞中。



这类反应的活化能也比较小。

动力学研究表明,烃类液相氧化的反应速率、产物产率与反应时间的关系一般如图 5-1-4、5-1-5 所示。其动力学曲线呈 S 形,可分为三个阶段。第一阶段叫诱导期(Induction period, OA 段),就是燃料与空气或氧接触后没有明显变化的一段时间。在诱导期中氧化反应进行得很慢,氧化产物生成较少。第二阶段为加速期(AB)段,在这个阶段中反应加速进行,氧化产物迅速增加。第三阶段可称为平缓期,在这阶段中,氧化反应速度逐渐减慢或趋于终止。

在诱导期中烃类并不是不进行氧化反应,而是由于最初产生的自由基较少,氧化的中间产物( $ROOH$ ,过氧化物)的浓度还较低,氧化的退化分支反应链也就不多,因而氧化进行缓慢。而随着反应的进行,自由基和过氧化物的浓度逐渐增大,到达一定程度后,退化分支链迅速发展,从而使氧化反应明显加快。而到反应后期,由于反应物的消耗和过氧化物浓度的减少,其反应速度也就会变慢。

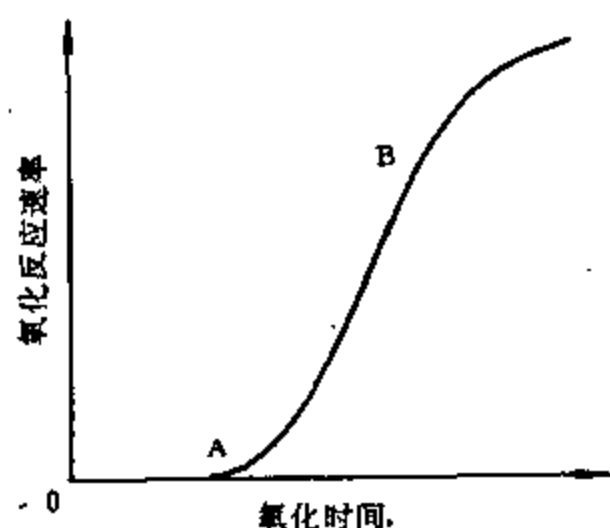


图 5-1-4 烃类液相氧化反应速率曲线

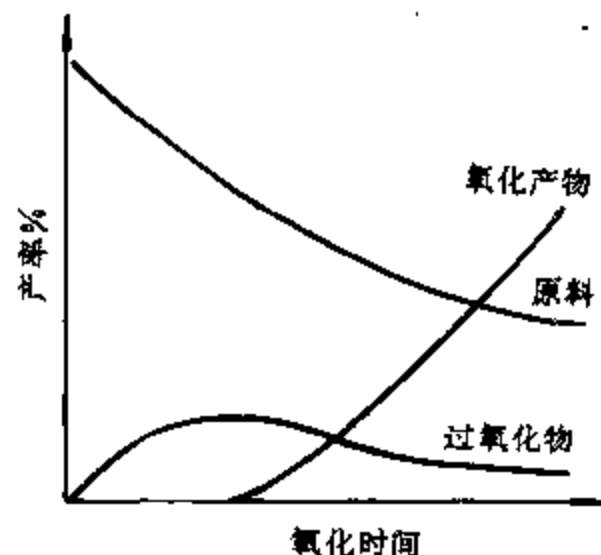


图 5-1-5 烃类液相氧化产率曲线

## 2. 汽油的化学组成与其安定性的关系

影响汽油安定性的最根本原因是其化学组成,汽油中的烷烃、环烷烃和芳香烃在常温下均不易发生氧化反应,而其中的各种不饱和烃则容易发生氧化和叠合等反应,从而生成胶质。所以,汽油中所含有的不饱和烃是导致其性质不安定的主要原因。

在不饱和烃中,由于化学结构的不同,氧化的难易也有差异。其产生胶质的倾向依下列次序递增:链烯烃<环烯烃<二烯烃。在链烯烃中,直链的  $\alpha$ -烯烃比双键位于中心附近的异构烯烃更不稳定。在二烯烃中,尤以共轭二烯烃、环二烯烃(如环戊二烯)最不安定,燃料中如含有此类二烯烃,除它们本身很容易生成胶质外,还会促使其它烃类氧化。此外,带有不饱和侧链的芳香烃也较易氧化。

除不饱和烃外,汽油中的含硫化合物,特别是硫酚和硫醇,对促进生成胶质有很大影响。含氮化合物的存在也会导致胶质的生成,使汽油在与空气接触中颜色变红变深,甚至产生胶状沉淀物。

在各种汽油中,直馏汽油不含有不饱和烃,所以它的安定性很好,而热加工生成的汽油(如

焦化汽油)由于含有大量不饱和烃以及其它非烃化合物,其安定性就很差。

由此可见,要提高汽油的安定性就需要采取适当的方法加以精制,以除去其中不安定的组分。

### 3. 外界条件对汽油安定性的影响

汽油的变质除与其本身的化学组成密切相关外,还和许多外界条件有关,例如温度、金属表面的作用、与空气接触面积的大小等。

#### (1) 温 度

温度对汽油的氧化变质有显著的影响。当温度升高时,汽油分子受热而产生的最初自由基数量增多,同时也加速了过氧化物的分解,这就促进了退化分支链反应的发展。所以在较高的温度下,会使汽油的诱导期缩短,生成胶质的倾向增大。许多实验表明,当储存温度增高 $10^{\circ}\text{C}$ ,汽油中胶质生成的速度约加快 $2.4\sim 2.8$ 倍。

表 5-1-4 金属表面对汽油氧化诱导期的影响

金 属	有金属存在时的诱导期, % 原诱导期
铜	25
铁	71
锌	79
铝	83
锡	85

#### (2) 金属表面的作用

汽油在储存、运输和使用过程中常常要和不同的金属表面接触。实验证明,汽油在金属表面的作用下,不仅颜色易变深,而且胶质增长也特别快。由表 5-1-4 可看出在所列的各种金属中,铜的影响最大,它可使该汽油试样的诱导期降低 $75\%$ ,其他的金属如铁、锌、铝和锡等也都能使汽油的安定性降低。金属表面的这种影响,有的认为是由于金属对燃料中添加的或天然存在的各种抗氧化剂起消耗或破坏作用所致。

#### (3) 与空气的接触面积

汽油的氧化变质开始于其与空气接触的表面。燃料与空气的接触面积越大,氧化的倾向自然也越大。

鉴于温度、光照以及与空气的接触状况均对汽油的安定性有明显的影响,因此在储存汽油时应采取避光、降温及降低与空气的接触面积等措施。

### 4. 评定汽油安定性的指标

(1) 碘值(按照 SY 2114 测定) 利用碘与不饱和烃分子中的双键进行加成反应,以测定汽油中不饱和烃的含量。它是以 $100\text{g}$ 样品中消耗的碘的 $\text{g}$ 数来表示。碘值越大说明其中不饱和烃含量越多,汽油的安定性也就越差。我国的航空汽油要求碘值不大于 $12\text{gI}/100\text{g}$ 。

(2) 实际胶质(按照 GB 509 测定) 这是指在 $150^{\circ}\text{C}$ 温度下,用热空气吹过汽油表面使它蒸发至干,所留下的棕色或黄色的残余物。实际胶质是以 $100\text{mL}$ 试油中所得残余物的 $\text{mg}$ 数来表示的。它一般是用来说明汽油在进气管道及进气阀上可能生成沉积物的倾向。我国车用汽油的实际胶质要求出厂时不大于 $5\text{mg}/100\text{mL}$ ,出厂4个月后不大于 $10\text{mg}/100\text{mL}$ ,交付用户使用时不大于 $25\text{mg}/100\text{mL}$ 。

(3) 诱导期(按照 GB 256 测定) 把一定量油样放入标准的钢筒中,充入氧气至 $0.7\text{MPa}$ 压力,然后放入 $100^{\circ}\text{C}$ 水中。氧化初期,由于反应速度很慢,耗氧较少,氧压基本不变。经过一定时间后,氧化反应明显加速,耗氧量也就显著增大。从油样放入 $100^{\circ}\text{C}$ 的水中开始到氧压明显下降所经历的时间称为诱导期,以分钟表示。我国车用汽油的诱导期要求不小于480分钟。由表 5-1-5 中两种车用汽油在储存中胶质增长的情况可见,诱导期较长的汽油在储存中胶质增



长速度较慢,比较适宜于长期储存。

表 5-1-5 车用汽油诱导期与胶质变化的关系  
(储存条件:露天放置的 200 立升桶中)

项 目	汽油 I	汽油 II
诱导期,分	270	360
实际胶质,mg/100mL		
出厂时	0.4	0.4
一年后	22.0	4.6
二年后	32.0	8.8
三年后	95.6	10.4

#### 四、汽油的抗爆性

汽油在发动机中燃烧不正常时,会出现机身强烈震动的情况,并发出金属敲击声,同时,发动机功率下降,排气管冒黑烟,严重时导致机件的损坏。这种现象便是爆震(Detonation),也叫敲缸或爆燃。究其发生的原因有两个方面,一则是与发动机的结构和工作条件有关,二则取决于所用燃料的质量。衡量燃料是否易于发生爆震的性质称为抗爆性。

##### 1. 汽油机的爆震燃烧

在汽油机的压缩过程中,可燃混合气的温度和压力都很快上升,汽油便开始发生氧化反应并生成一些过氧化物,即所谓焰前反应。当火花塞点火后,火花附近的混合气温度急剧升高,氧化加剧,进而出现最初的火焰中心。在正常燃烧的情况下,火焰中心形成后,随即发生火焰传播现象,火焰的前锋逐层向未燃混合气推进[如图 5-1-6(a)]。未燃混合气和已燃混合气的接触部分因受热而温度升高,同时由于已燃混合气的膨胀而使其压力升高,这样便大体以球面形状逐层发火燃烧,向前推进,直至绝大部分燃料燃尽为止。研究表明,在正常的情况下,汽油机燃烧室中火焰传播速度应不超过  $20\sim 30\text{m/s}$ ,压力变化的速度也比较平缓[如图 5-1-6(b)],这样发动机的工作比较平稳,动力性能和经济性能均较好。

爆震是汽油机的一种不正常燃烧,它发生在燃烧过程的后期。当火花塞点火后,随着最初形成的火焰中心在气缸中的传播,未燃部分的混合气受已燃气体的压缩和热的传递,温度、压力急剧升高,其氧化反应加强,过氧化物急剧分解,分支链反应激增,以致在最初形成的火焰前锋尚未到达之前,未燃混合气的局部温度已超过其自燃点,从而发生爆炸性燃烧。此时,在发动机内便有两个或两个以上的燃烧中心[如图 5-1-6(c)],火焰的前锋向对立的方向推进,因而产生爆震波,出现压力的震荡[如图 5-1-6(d)]。在激烈爆震时,产生的爆震波在未燃气体中以  $2000\sim 2300\text{m/s}$  的高速传播,燃气压力急剧上升,短时间局部压力可达  $10\text{MPa}$  以上,局部温度可达  $2000\sim 2500^\circ\text{C}$ 。

爆震燃烧对汽油机的危害极大。它所形成的爆震波以超音速向前推进,撞击燃烧室壁、活塞顶、气缸壁,引起震动,并发出尖锐的金属敲击声。在这种压力波的冲击下,使机件的磨损大大增加,还常引起发动机过热,甚至使机件烧坏。爆震燃烧还导致排气管冒黑烟,这是因为燃烧室中局部温度急剧升高,使燃烧产物( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  等)发生离解而析出游离碳。这些游离碳来不及燃烧就被排出气缸、形成黑烟,同时也造成燃料消耗量增加。因此,爆震燃烧使发动机的功率和经济性降低。据研究,在轻微爆震的情况下,最大功率约减少  $1\sim 2\%$ ,在中等爆震的情况下大

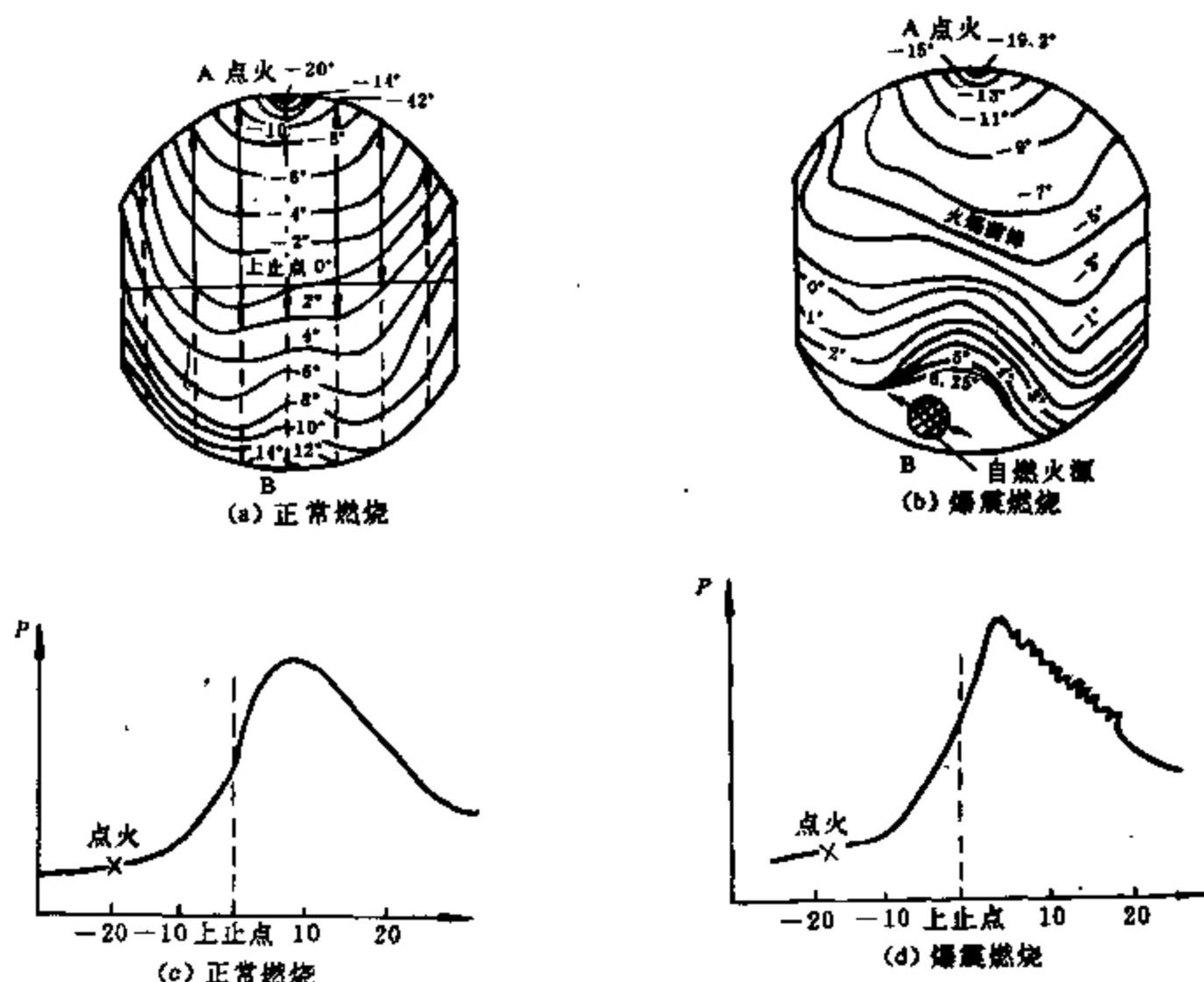


图 5-1-6 汽油机正常燃烧与爆震燃烧的火焰传播及示功图

约减少 4~5%，而在激烈爆震的情况下大约减少 10%。

爆震现象的产生与发动机的压缩比有密切的联系。发动机的压缩比愈大，压缩终了时气缸内混合气的温度和压力就愈高。这就加速了未燃混合气中过氧化物的生成和聚积，自燃的倾向增大，更易于发生爆震。对于结构已确定的发动机，如果燃料的自燃点低，就比较容易产生爆震现象。

## 2. 汽油抗爆性的表示方法——辛烷值

汽油的抗爆性是用辛烷值 (Octane number, 简称 ON) 来表示的，它是在标准的试验用单缸发动机中，将待测试样与标准燃料试样进行对比试验而测得。所用的标准燃料是异辛烷 (2, 2, 4-三甲基戊烷)、正庚烷及其混合物。人为地规定抗爆性极好的异辛烷的辛烷值为 100，抗爆性极差的正庚烷的辛烷值为 0。两者的混合物则以其中异辛烷的体积百分含量值为其辛烷值。例如，80% (v) 异辛烷和 20% (v) 正庚烷的混合物的辛烷值即为 80。在测定汽油辛烷值时，是将待测汽油试样与一系列辛烷值不同的标准燃料在标准的试验用单缸发动机上进行比较，与所测汽油抗爆性相等的标准燃料的辛烷值也就是所测汽油的辛烷值。

车用汽油辛烷值的测定方法主要有两种，即马达法 (Motor method) 及研究法 (Research method)，所测得辛烷值的英文略语相应为 MON 及 RON。这两种方法的测定条件见表 5-1-6。用研究法测定时，由于其发动机的转速较低，混合气温度也较低，所得 RON 通常比 MON 高 5~10 个单位。此外，还有一种叫道路辛烷值 (Road octane number, 也称行车辛烷值)，它是用汽车进行实测或在全功率试验台上模拟汽车在公路上行驶的条件下进行测定的。道路辛烷值也可用马达法和研究法辛烷值按经验公式计算求得，它的数值介于 RON 及 MON 之间。MON 和 RON 的平均值  $\left( \frac{MON+RON}{2} \right)$  称作抗爆指数 (Octane number index, 简称 ONI)，它可以近似地表示汽油的道路辛烷值，现也列为衡量车用汽油抗爆性的指标之一。

表 5-1-6 汽油抗爆性测定条件

主要条件	研究法 GB 5487	马达法 GB 503	增压航空法, SY 2119
1. 发动机转速, 转/分	600	900	1800
2. 冷却液温度, °C	100	100	190.5
3. 冷却液	水	水	乙二醇
4. 进入空气温度, °C	20~50	40~50	107
5. 混合气温度, °C	不控制	150.0	不控制
6. 机匣润滑油温度, °C	48.5~65.5	50~75	75~80
7. 提前点火角, 度	在各种压缩比下均为上止点前 13°	可变, 压缩比为 5.0 时为上止点前 26°	压缩比固定为 7.0 时固定在上止点前 45°
8. 爆震计量方法	爆震发讯器	爆震发讯器	闻声或爆震计
9. 爆震强度调整方法	改变压缩比	改变压缩比	改变增压
10. 测定时的状态	最大爆震	最大爆震	开始(轻微)爆震
11. 混合气的过剩空气系数, $\alpha$	0.9	0.95~1.05	0.60~0.65
12. 抗爆性表示方法	辛烷值(100 以下)	辛烷值(100 以下)	品度(161 以下)
13. 发动机气缸直径, mm	85	85	85
14. 活塞冲程, mm	115.0	115.0	115.0
15. 气缸工作容积, ml	652	652	652
16. 适用范围	车用汽油	车用及航空汽油	航空汽油

对于航空汽油还规定了用增压航空法以测定其在浓混合气条件下的抗爆性, 测得的结果称为品度。由表 5-1-6 可见, 测定品度时发动机的工作条件更为苛刻。

### 3. 汽油的抗爆性与化学组成的关系

表 5-1-7 中列举了各种烃类的辛烷值。由此可见, 汽油的抗爆性取决于其化学组成。对于同族烃类, 其辛烷值随分子量的增大而降低。当分子量相近时, 各族烃类抗爆性优劣的大致顺序如下:

芳香烃 > 异构烷烃和异构烯烃 > 正构烯烃及环烷烃 > 正构烷烃。

表 5-1-7 各族烃类的辛烷值

烃 类	辛 烷 值	
	研究法(RON)	马达法(MON)
烷 烃		
正戊烷	62	62
2-甲基丁烷	92	90
2,2-二甲基丙烷	85	80
正己烷	25	26
2-甲基戊烷	73	73
2,2-二甲基丁烷	92	93
正庚烷	0	0
2-甲基己烷	42	46

续表 5-1-7

烃 类	辛 烷 值	
	研究法(RON)	马达法(MON)
2,2-二甲基戊烷	93	96
2,2,3-三甲基丁烷	>100	>100
正辛烷	—	—17
2-甲基庚烷	22	13
2,2-二甲基己烷	72	77
2,2,3-三甲基戊烷	100	100
2,2,4-三甲基戊烷	100	100
烯 烃		
1-己烯	76	63
2-己烯	93	81
4-甲基-2-戊烯	99	84
1-辛烯	29	35
2-辛烯	56	56
3-辛烯	72	68
2,2,4-三甲基-1-戊烯	>100	86
环烷烃		
环戊烷	—	85
甲基环戊烷	91	80
乙基环戊烷	67	61
正丙基环戊烷	31	28
异丙基环戊烷	81	76
环己烷	83	77
甲基环己烷	75	71
乙基环己烷	46	41
正丙基环己烷	18	14
芳香烃		
苯	>100	>100
甲 苯	>100	>100
二甲苯	>100	>100
乙基苯	>100	98
正丙基苯	>100	98
异丙基苯	>100	99
1,3,5-三甲基苯	>100	>100

烷烃分子的碳链上分支越多、排列越紧凑,则抗爆性越好。烯烃比同碳数的直链烷烃的抗爆性好,而且,烯烃中的双键越接近分子链中间位置,其抗爆性越好。环烷烃比同碳数的正构烷烃的抗爆性好得多,但比异构烷烃的差。环烷环上如带有侧链则其抗爆性变差,侧链越长其辛

烷值越低,如果侧链上有支链,则其抗爆性有所改善。芳香烃的抗爆性在各类烃中是最好的,许多芳香烃的辛烷值超过 100,带有侧链的芳烃的抗爆性稍差,其辛烷值随侧链的加长而降低。

各种烃类组分互相调合时,其调合辛烷值并不一定与其调合比例呈线性关系。一般,烷烃与烷烃或烷烃与环烷烃的调合辛烷值与组成呈线性关系,而烷烃与芳烃或与烯烃的调合辛烷值与组成则不呈线性关系,而且多数情况下有增值的效应。所以,一般来说辛烷值并不具有简单的可加性。

由表 5-1-8 可见,从同一种原油蒸馏得到的汽油,其馏分越轻,抗爆性也就越好。不同基属原油中的汽油馏分由于化学组成不同,其辛烷值有较大差别。例如,石蜡基的大庆原油的汽油馏分由于其中正构烷烃的含量较高,其辛烷值很低,MON 只有 37,而环烷基的欢喜岭原油的汽油馏分由于含异构烷烃和环烷烃较多,其辛烷值就较高,MON 为 60。我国的原油大多为石蜡基的和中间基的,其直馏汽油抗爆性一般都达不到车用汽油抗爆性的要求,必须与辛烷值较高的催化裂化和催化重整汽油以及高辛烷值的组分(烷基化油和甲基叔丁基醚等)进行调合后才能作为商品出厂。目前我国车用汽油的主要组分是催化裂化汽油,它因含有较多的芳香烃、异构烷烃和烯烃,所以抗爆性较好,其 RON 接近 90。

表 5-1-8 直馏汽油的辛烷值与馏分轻重的关系

原 油	不同沸程直馏汽油的 MON		
	初馏点~130℃	初馏点~180℃	初馏点~200℃
大 庆	53	42	37
胜 利	63	58	55
大 港	62	54	50
华 北	52	44	41
江 汉	63.5	55	52
欢喜岭	—	62	60

为了改善汽油的抗爆性,还可用添加抗爆剂的方法来提高其辛烷值。自 1922 年以来人们最常用的抗爆剂是四乙基铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ , Tetraethyl lead, 简称 TEL。由于四乙基铅是剧毒物质,所以加铅的汽油必须加红色或蓝色颜料以示有毒。为了人体健康和保护环境,近年来各国都严格限制甚至禁止使用含铅汽油。

#### 4. 汽油机压缩比与爆震燃烧的关系

汽油机是否发生爆震燃烧,除取决于汽油抗爆性外,同时也与汽油机的压缩比有密切关系。由表 5-1-9 可见,汽油机的压缩比越大,压缩过程终了时气缸内混合气的温度和压力就越高,这就大大加速了未燃混合气中过氧化物的生成和聚积,使其更容易自燃,因而爆震的倾向增强。所以,对于压缩比越大的汽油机就应该选用抗爆性越好的汽油,才不致产生爆震燃烧。图 5-1-7 所示为汽油机压缩比与所用汽油需要具有的辛烷值之间的大致关系,显然当汽油机的压缩比增大时,所需汽油的辛烷值也随之增大。

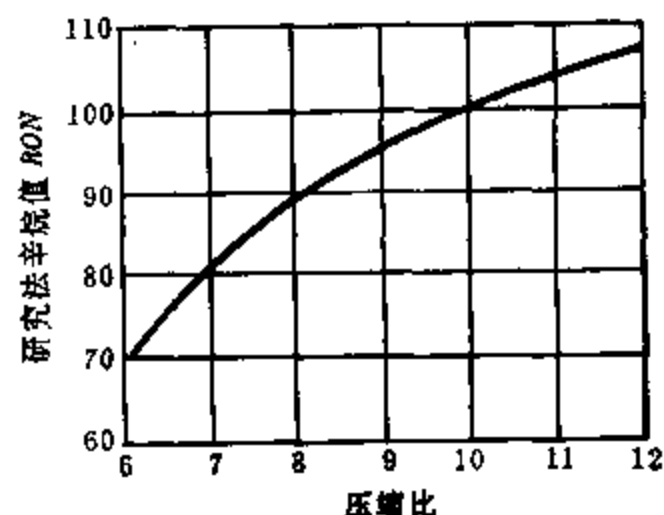


图 5-1-7 汽油机压缩比与所需汽油辛烷值的关系

另一方面,提高汽油机的压缩比可以提高气缸内可燃气的爆发压力,如表 5-1-10 所示,还可提高汽油机的热效率和降低油耗。

因此,汽油机是朝着提高压缩比的方向发展。本世纪 30 年代,汽车刚出现时,其压缩比只有 5.6,而现在已达到 8~10,相应所需汽油的 *RON* 也从低于 80 提高至 90,甚至 97。表 5-1-11 中所列为几种国产小型汽车的压缩比、所需辛烷值及油耗。

表 5-1-9 汽油机压缩比对混合气温度和压力的影响  
(压缩前混合气温度为 100℃,压力为 0.1MPa)

压 缩 比	6	7	8	9	10	11	12
压缩后混合气温度,℃	387	425	457	490	518	540	558
压缩后混合气压力,MPa	1.05	1.30	1.66	1.95	2.24	2.55	2.85

表 5-1-10 汽油机压缩比与热效率和油耗的关系

压 缩 比	6	8	10
相对热效率, %	100	114	120
相对油耗, %	100	88	83

表 5-1-11 几种国产小型汽车的压缩比、所需辛烷值及油耗

车 型	压缩比	所需辛烷值 <i>RON</i>	油 耗 L/100km
标致 504	8.0	90	11.0
北京 BJ213	8.2	90	11.0
桑塔纳	8.5	93	9.0
奥迪 100	10.0	97	8.7

## 五、汽油产品的品种和牌号

汽油按其用途分为车用汽油和航空汽油,各种汽油均按辛烷值划分牌号。

我国车用汽油分为含铅汽油及无铅汽油两大类,按其研究法辛烷值(*RON*)含铅车用汽油分为 90 号、93 号及 97 号三个牌号,无铅车用汽油分为 90 号、93 号及 95 号三个牌号,它们分别适用于压缩比不同的各型汽油机。我国车用汽油的质量标准见附录。

航空汽油分为 100 号、95 号和 75 号三个牌号。100 号及 95 号航空汽油用于有增压器的大型活塞式航空发动机,75 号航空汽油用于无增压器的小型活塞式航空发动机。

## 六、醇类汽油机燃料

在各种可以替代汽油的物质中,甲醇和乙醇是最有希望的燃料。它们的辛烷值都相当高,甲醇的 *RON/MON* 为 114/95,乙醇的为 111/94,其调和辛烷值则更高。在点燃式发动机中,它们的动力性能接近于一般汽油。醇类燃料在燃烧过程中不易生成积炭或冒黑烟,发动机较为清洁。使用醇类燃料时,排气中污染物较少,对环境也是有利的。

表 5-1-12 列出了醇类和一般汽油的性质。从表可见,醇类燃料由于含氧其低发热值比一般汽油的小很多;甲醇、乙醇沸点较低,易于蒸发,比一般汽油更容易产生气阻现象;其蒸发潜热远大于一般汽油的,这会给寒区冬季汽车的冷起动带来困难。此外,醇类对金属有一定的腐蚀性,对橡胶及塑料部件也易产生不良影响。所以,在使用醇类燃料时,发动机需要作相应的改装。需要指出的是,甲醇具有毒性,饮后会使人眼睛失明,饮量多时可以致死。吸入甲醇蒸气或长期与甲醇蒸气接触也会引起中毒,因此在使用中应特别注意防毒。

表 5-1-12 醇类和一般汽油的性质

项 目	甲 醇	乙 醇	一般汽油
相对密度, $d_4^{20}$	0.791	0.789	0.72~0.78
蒸气压(37.8℃), bar	0.35	0.16	0.6~0.9
沸点,℃	64.7	78.3	20~200
在水中溶解度, ppm	完全互溶	完全互溶	~200
理论空气/燃料(混合比), kg/kg	6.5	9.0	~14.7
低发热值, MJ/kg	20.0	27.7	~42.7
闪点,℃	11	13	~-43
燃烧极限, v%	6.7~36.0	4.3~19.0	1.4~7.6
蒸发热, kJ/kg	1102	839	~330

目前,国内外单纯用醇类作为汽油机燃料的情况还较少,但将醇类作为高辛烷值组分以一定比例掺入汽油以提高其抗爆性的情况则逐渐增多。含有醇类 20% 以下的汽油在原汽油机上(不需改造)就可使用。低分子醇与汽油调合时必须使其相溶而不分层,其相溶性取决于基础汽油的组成、醇浓度以及调合油中的水分。烃类中芳烃与醇的互溶性最好,饱和烃最差。水分的存在能迅速恶化调合油的相溶性。所以在汽油中掺入低分子醇的量不能过多,一般应低于 15%, 同时还需加入少量高级醇类等作为助溶剂,以增加其稳定性,避免分相。

## 七、新配方汽油

如前所述,从汽油的馏分上看,较轻的抗爆性较好;从化学组成上看,芳香烃、异构烷烃和烯烃的辛烷值较高;此外,加入抗爆剂可提高汽油的辛烷值。所以,本世纪 30 年代到 70 年代近半个世纪中炼油工业的发展是遵循这个方向来生产高辛烷值汽油的。如将丁烷掺入汽油以增加其轻组分含量,用催化重整等工艺以增加汽油中芳烃的含量,以及用加四乙基铅的方法来改善汽油的抗爆性等等。

80 年代以后,环境保护日益受到重视,而上述的有些提高汽油辛烷值的方法正好是与这种要求背道而驰的,其中,四乙基铅是危害人体健康的剧毒物质,苯和某些其它芳烃是有毒性的,丁烷等轻组分则易于挥发并在阳光照射下与氧化氮发生光化学反应生成臭氧,污染空气。

为了解决随着汽车拥有量不断扩大而引起的日益严重的环境污染问题,近年来,世界各国相继提出降低汽油的含铅量直至完全禁止加铅的要求,并正在逐步实施。此外,美国还于 1990 年提出了空气净化法修正案,从保护环境的角度,对汽车排放的  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 、CO、挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, 简称为 VOC)及微粒等污染物提出了更为严格的限制。这样对汽油的要求就更为苛刻,要求显著降低其中苯、芳烃、硫、烯烃(尤其是戊烯)等的含量及汽

油的蒸气压,而其抗爆指数仍需保持在 87 以上。

为了使汽油既达到上述从环境保护角度提出的要求,又具有较好的抗爆性,目前所采取的措施主要是掺入一定量的醚类化合物。从表 5-1-13 可见,甲基叔丁基醚(Methyl tertiary butyl ether,简称 MTBE)、乙基叔丁基醚(Ethyl tertiary butyl ether,简称 ETBE)和叔戊基甲基醚(Tertiary amyl methyl ether,简称 TAME)这三种醚类的辛烷值都很高,其中目前最常用的是 MTBE。这些醚类化合物都能与烃类完全互溶,具有良好的化学稳定性,蒸气压也不高,加入汽油中还有助于降低汽油机排放废气中的污染物的含量。这样,醚类便成为新配方汽油的关键组分,为此要求汽油的含氧量不小于 2%或 2.7%。

表 5-1-13 几种醚类化合物的性质

性 质	甲基叔丁基醚(MTBE)	乙基叔丁基醚(ETBE)	叔戊基甲基醚(TAME)
相对密度 $d_4^{20}$	0.741	0.750	0.750
RON	118	118	115
MON	101	101	100
氧含量, m%	18.2	15.7	15.7
沸点, °C	55.3	72.8	86.3
蒸气压, kPa	51	40	22

## 第二节 柴 油

### 一、柴油机(压燃式发动机)的工作过程及其对燃料的使用要求

柴油机主要用于农用机械、重型车辆、坦克、铁路机车、船舶舰艇、工程和矿山机械等。

#### 1. 柴油机的工作过程

柴油机的工作循环和汽油机基本一样,有进气、压缩、膨胀作功和排气四个过程。其主要的差别是:

(1) 柴油机的压缩比约高于汽油机的一倍,一般为 16~20。这样,压缩后气体的温度、压力都比较高,可达到 500~700°C、3~5MPa,此温度超过柴油的自燃点。

(2) 柴油机是用高压油泵将柴油喷入气缸中,与被压缩的高温空气混合后,不需要电点火即可迅速自燃,燃烧气体温度高达 1500~2000°C,压力猛增至 5~12MPa,随之膨胀作功。

由于柴油机的压缩比及气缸内的温度和压力都显著高于汽油机的,因此其热效率一般比汽油机的高,当二者功率相同时,柴油机可节约燃料 20~30%。

#### 2. 柴油机燃料的使用要求

柴油是可用作压燃式发动机燃料的石油轻质馏分,其使用要求主要有:

- (1) 良好的自燃性能;
- (2) 良好的蒸发性能;
- (3) 适当的粘度和良好的低温流动性;
- (4) 安定性好;
- (5) 对发动机没有腐蚀。



## 二、柴油的自燃性

柴油的自燃性好是指喷入燃烧室内与高温空气形成均匀的可燃混合气之后,能在较短的时间内发火自燃并正常地完全燃烧。

### 1. 柴油机内燃料的燃烧过程

柴油在发动机内的燃烧过程,从喷油开始到全部燃烧为止,大体可分为四个阶段。其气缸中压力与活塞所处的位置(用曲轴的转角来表示)的关系如图 5-2-1 所示。

#### (1) 滞燃期(发火延迟期)

滞燃期是指从喷油开始(图中 A 点)到混合气开始着火(即图中 B 点)之间的一段时间。这个时期极短,只有 1~3 毫秒。在这一时期的前段,柴油喷入气缸后进行雾化、受热、蒸发、扩散以及与空气混合而形成可燃混合气等一系列燃烧前的物理过程,所以,这段时间又称为物理延迟。在这一时期的后段,燃料受热后开始进行燃烧前的氧化链反应,生成过氧化物,过氧化物达到一定浓度便自燃着火,这就是化学延迟。这两种延迟互相影响,在时间上是部分重叠的。

滞燃期虽然很短促,但它对发动机的工作有决定性的影响。因为在这一时期结束时,气缸内已积累了一定量的柴油,而且经过了不同程度的物理的和化学的准备,一旦发火后,燃烧极为迅速。由此可见,滞燃期越长,发火前喷入的柴油越多,自行发火后,大量柴油在气缸内同时燃烧,会导致气缸内的压力和温度都急剧升高,造成发动机工作粗暴,甚至出现敲缸现象。

因此,缩短滞燃期有利于改善柴油机的燃烧性能,这就要求燃料具有较低的自燃点,发动机应具有较高的压缩比以及较高的进气温度等等。

#### (2) 急燃期

这是指发动机中柴油开始燃烧(B 点)直至气缸中压力不再急剧升高为止(C 点)的时间。在急燃期内,燃料着火燃烧,其燃烧速度极快,单位时间内放出的热量很多,气缸内温度和压力上升很快,压力升高速率的大小对柴油机的工作影响很大。急燃期中压力上升的速率取决于滞燃期的长短,滞燃期越短,发动机的工作越柔和,如滞燃期过长,着火前喷入的柴油积累过多,一旦燃烧起来则温度、压力就会上升过快。而气缸内的压力上升速率过快,发动机工作就会出现粗暴现象,严重时发出金属敲击声,导致机件磨损的加剧甚至损坏。

#### (3) 缓燃期(主燃期)

缓燃期是柴油机中燃烧过程的主要阶段,大量的燃料(约占 50~60%)是在这时期内烧掉的。所谓缓燃期就是指从气缸压力不再急剧升高时起,到压力开始迅速下降时(通常也即喷油终止时)为止的这段时间,相当于图 5-2-1 中 CD 段。

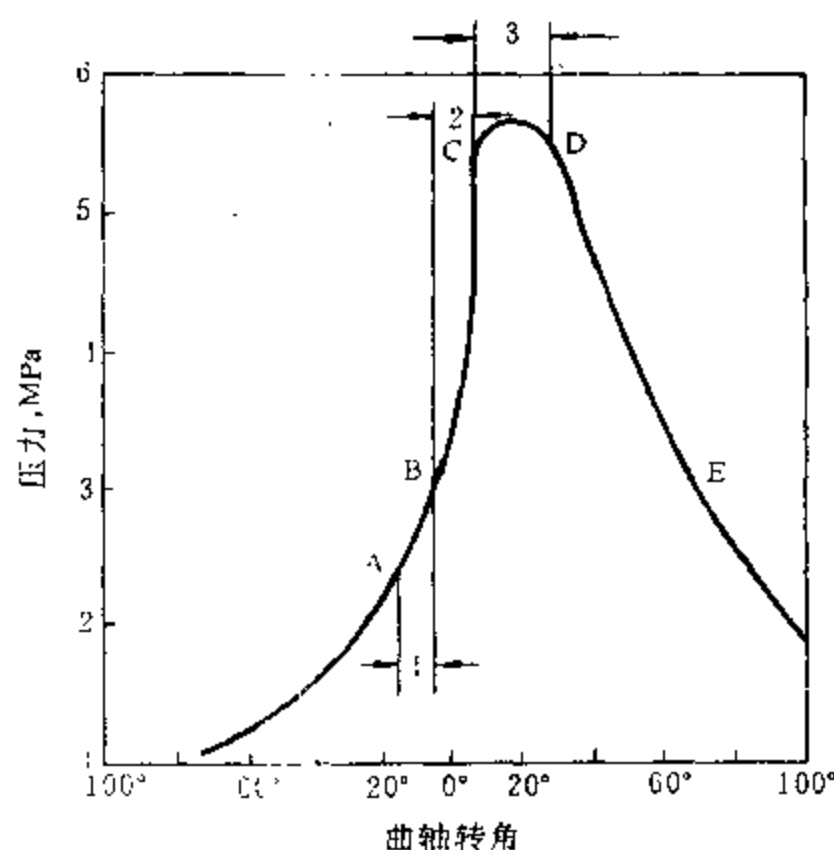


图 5-2-1 柴油机中气缸压力变化

1—滞燃期;2—急燃期;3—缓燃期

这个时期的特点是气缸内的压力变化不大,在后期还稍有下降。经过急燃期后,气缸中的压力、温度都已上升得很高,这时喷入的燃料的发火延迟期大大缩短,几乎随喷随着火。燃料在柴油机中燃烧时应保证在缓燃期内燃烧掉大部,从而取得较大的功率和较高的效率,而最大压力又不致过高。

#### (4) 后燃期

后燃期是燃烧的最后阶段,指从压力迅速下降到燃烧结束为止,约相当于图 5-2-1 中的 DE 段。在后燃期中,喷油虽已停止,气缸中尚未燃完的燃料仍继续燃烧。但此时的燃烧是在膨胀过程中进行的,压力和温度都逐渐降低,这样会使能量利用效率降低。因此,后燃期中释出的热量不宜超过燃料释放出的全部热量的 20%。

由此可见,柴油在柴油机中的燃烧与汽油在汽油机中的燃烧是有原则区别的,前者是靠自燃发火,后者是靠点火燃烧。也就是说从燃烧角度看,对柴油的要求是自燃点低,容易自燃,而对汽油则要求其自燃点高,难于自燃。当柴油的自燃点过高时,会造成滞燃期过长,着火前气缸中积累燃料太多,急燃期压力升高太猛,因而使燃烧粗暴,导致敲缸,这种情况发生在燃烧阶段的初期;而汽油机的爆震则是由于汽油的自燃点过低而引起的,这种情况并不发生在燃烧阶段的初期,而是出现在火焰的传播过程中,如图 5-2-2 所示。

#### 2. 评定柴油发火性能的指标——十六烷值

十六烷值(Cetane number)是衡量燃料在压燃式发动机中发火性能的指标。十六烷值高,表明该燃料在柴油机中发火性能好,滞燃期短,燃烧均匀且完全,发动机工作平稳。十六烷值低则表明燃料发火困难,滞燃期长,发动机工作状态粗暴。但十六烷值过高,也将会由于局部不完全燃烧,而产生少量黑色排烟。因而各种不同压缩比、不同结构和运行条件的柴油机使用的燃料,各有其适宜的十六烷值范围。

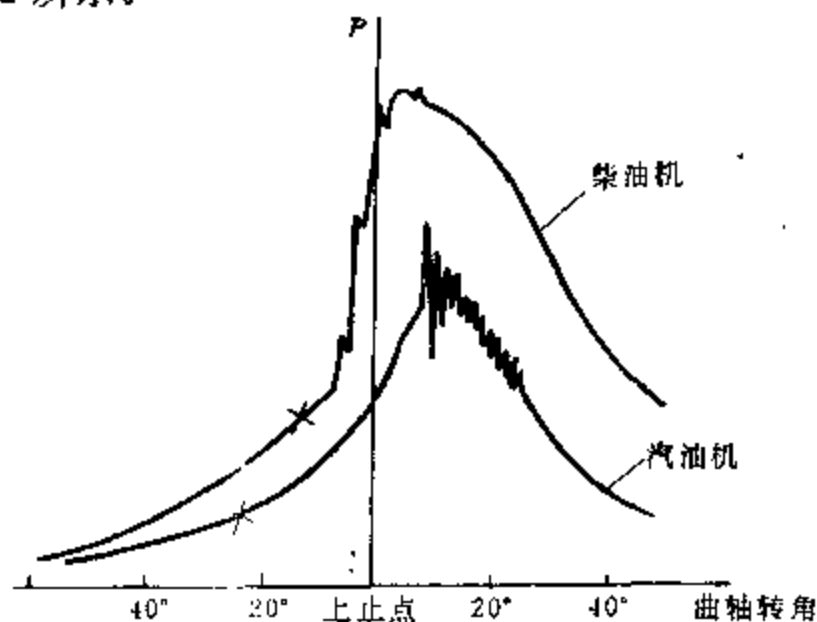


图 5-2-2 汽油机爆震和柴油机工作粗暴性的比较

和汽油的辛烷值相似,柴油的十六烷值也是在标准的试验用单缸柴油机中测定的。所用的标准燃料是正十六烷和  $\alpha$ -甲基萘(或七甲基壬烷)。正十六烷具有很短的发火延迟期,自燃性能很好,因而规定其十六烷值为 100。而  $\alpha$ -甲基萘的发火延迟期很长,自燃性能很差,规定其十六烷值为 0(七甲基壬烷的十六烷值为 15)。将这两种化合物按不同比例掺合,即可配成各种十六烷值不同的标准燃料。把所测燃料与标准燃料进行对比,与其发火性能相同的标准燃料的十六烷值即为所测燃料的十六烷值。

为了保证柴油有良好的自燃性,高速柴油机所用燃料的十六烷值在 45~50 之间为宜。当柴油的十六烷值高于 50 后,再继续提高对缩短滞燃期作用已不大。相反,当十六烷值高于 65 时,会由于滞燃期太短,燃料未及与空气均匀混合即着火自燃,以致燃烧不完全,部分烃类热分解而产生游离碳粒随废气排出,造成发动机冒黑烟及油耗增大、功率下降。

我国石油产品标准中规定轻柴油的十六烷值一般不低于 45,对于由中间基原油生产或混有催化裂化组分的轻柴油则其十六烷值允许不低于 40。

在没有条件直接测定燃料的十六烷值的情况下,可用下列经验公式从柴油的理化性质来关联其燃烧性能。

### (1) 柴油指数

$$\text{柴油指数} = \frac{(1.8A + 32)(141.5 - 131.5d_{15.6}^{15.6})}{100d_{15.6}^{15.6}}$$

式中的  $A$  表示其苯胺点(℃)。同一柴油的柴油指数和十六烷值并不相等,但数值比较接近。

### (2) 十六烷指数

$$\text{十六烷指数} = 162.41 \frac{\lg t_{50}}{\rho_{20}} - 418.51$$

式中  $t_{50}$  为柴油的 50% 馏出温度(℃),  $\rho_{20}$  为柴油在 20℃ 时的密度(g/cm<sup>3</sup>)。同一柴油的十六烷指数一般与十六烷值也比较接近。

### (3) 十六烷值计算公式

我国石油商业部门根据我国柴油性质的大量实测数据回归出如下相对密度与十六烷值的关联式:

$$\text{十六烷值} = 442.8 - 462.9d_4^{20}$$

此式的平均偏差为 ±3.5。

### 3. 柴油的十六烷值与化学组成的关系

表 5-2-1 烃类的十六烷值

烃类名称	十六烷值	烃类名称	十六烷值
正构烷烃		环烷烃	
正庚烷	55	十氢萘	48
正辛烷	63	正丙基十氢萘	35
正十二烷	72	正丁基十氢萘	31
正十四烷	96	仲丁基十氢萘	34
正十六烷	100	叔丁基十氢萘	24
异构烷烃		正辛基十氢萘	31
3-乙基癸烷	47	芳香烃	
4,5-二乙基辛烷	20	正己基苯	27
2,2,4,6,6-五甲基庚烷	9	正庚基苯	36
7,8-二甲基十四烷	40	正辛基苯	51
七甲基壬烷	15	正十二烷基苯	58
7,8-二乙基十四烷	67	α-甲基萘	0
9,10-二甲基十八烷	60	α-正丁基萘	6
9,10-二丙基十八烷	47	β-叔丁基萘	3
烯烃		β-正辛基萘	18
1-正十四烯	79		
1-正十六烯	88		
5-丁基-4-十二烯	46		

柴油的十六烷值决定于它的化学组成,表 5-2-1 中列举了典型烃类的十六烷值。由表可见下列特点:

(1) 烷烃 正构烷烃的十六烷值最高,并且,分子量越大,十六烷值越高。碳数相同的异构

烷烃的十六烷值比正构烷烃的低。分子量相同的异构烷烃,其十六烷值随支链数的增加而降低。然而,单取代基和许多二取代基异构烷烃的十六烷值在 40~70 之间,也具有较好的自燃性。

(2) 烯烃 正构烯烃有相当高的十六烷值,但稍低于相应的正构烷烃。支链的影响与烷烃相似。

(3) 环烷烃 环烷烃的十六烷值低于碳数相同的正构烷烃和正构烯烃,有侧链的环烷烃的十六烷值比无侧链的环烷烃的更低。

(4) 芳香烃 无侧链或短侧链的芳香烃的十六烷值最低,且环数越多,十六烷值越低。带有较长侧链的芳香烃的十六烷值则相对较高,而且随侧链链长的增长其十六烷值增高。碳数相同的直链烷基芳烃比有支链的烷基芳烃的十六烷值高。

各种烃类十六烷值的不同,主要是反映其自燃性质的差别。由表 5-2-2 可见,正构烷烃的十六烷值高是由于其自燃点低,而芳香烃的十六烷值低是由于其自燃点高。据研究,燃料的十六烷值与自燃点之间有如图 5-2-3 所示的对应关系。

表 5-2-3 中的数据也表明,柴油中含烷烃、环烷烃较多时其十六烷值就较高,而含芳香烃较多时其十六烷值就较低。所以产自石蜡基原油的直馏柴油的十六烷值比产自环烷基原油的要高。由表 5-2-4 也可见,大庆、华北等石蜡基原油中柴油馏分的十六烷值接近 70,而环烷基的羊三木原油中柴油馏分的十六烷值,还不到 40。

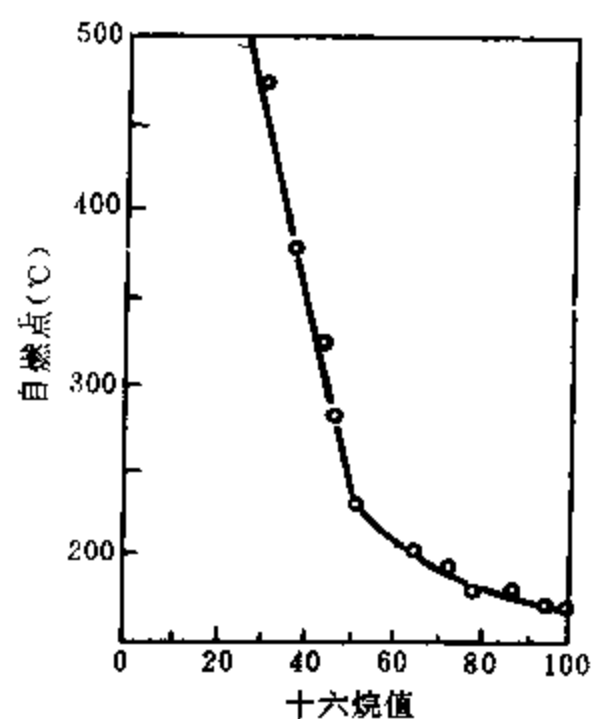


图 5-2-3 十六烷值与自燃点的关系曲线

表 5-2-2 烃类的自燃点, °C

烃类名称	自燃点, °C	烃类名称	自燃点, °C
烷 烃		芳香烃	
正庚烷	259	苯	562
正癸烷	253	甲苯	536
正十六烷	235	间-二甲苯	528
环烷烃		萘	526
环己烷	200	甲萘	528
丙基环戊烷	285		

表 5-2-3 柴油的族组成与十六烷值的关系

样品号	族组成, m %			十六烷值
	烷 烃	环烷烃	芳香烃	
1	85	9	6	66
2	75	12	13	55
3	67	15	18	45
4	45	22	33	32
5	41	8	51	24

表 5-2-4 各类原油中柴油馏分的十六烷值

原油	馏分,℃	柴油指数	十六烷指数	十六烷值	类别
大庆	200~350	71.5	58.4	68	石蜡基
胜利	180~350	64.9	56.2	58	中间基
华北	180~350	78.2	63.7	67	石蜡基
辽河	200~350	61.2	52.0	—	中间基
孤岛	180~350	38.6	41.2	42	环烷-中间基
羊三木	200~350	34.4	38.4	37	环烷基

### 三、柴油的蒸发性

#### 1. 柴油的蒸发性对柴油机工作的影响

柴油在柴油机气缸中发火和燃烧都是在气态下进行的,因而必须先行气化并与空气形成可燃混合气后,才能使柴油机起动和正常工作。所以柴油的滞燃期不单是取决于其十六烷值,同时还受其蒸发性的影响。

柴油机内可燃混合气形成的速度主要由柴油的蒸发速度决定,而柴油蒸发速度的快慢,又由燃烧室内空气温度的高低和柴油馏分的轻重所决定。温度越高,轻馏分越多,则蒸发速度越快。柴油机的转速越快,它的每一工作循环的时间越短,要求柴油的蒸发速度越快,所用的馏分也就应该越轻。

如柴油的馏分过重,则蒸发速度太慢,从而使燃烧不完全,导致功率下降、油耗增大,以及由于润滑油被稀释而磨损加重等。若柴油的馏分过轻,则由于蒸发速度太快而使发动机气缸压力急剧上升,从而导致柴油机的工作不稳定。

由于柴油机可燃混合气的形成与气缸内的空气运动有关,所以,不同类型燃烧室的柴油机对柴油蒸发性能的要求也有所差异。我国轻柴油的馏程一般控制在 200~380℃ 范围内。

#### 2. 评定柴油蒸发性的指标

(1) 馏程 柴油的馏程是按 GB6536 规定的方法测定的,主要的项目是 50% 和 90% 馏出温度。

① 50% 馏出温度 50% 馏出温度越低,说明柴油中的轻馏分越多,使柴油机易于起动(见表 5-2-5)。我国国家标准规定轻柴油的 50% 馏出温度不高于 300℃。研究表明,柴油中 <300℃ 馏分的含量对耗油量的影响很大,<300℃ 馏分含量越高,则耗油量越小,如表 5-2-6 所示。

表 5-2-5 柴油 50% 馏出温度与起动性的关系

50% 馏出温度,℃	200	225	250	275	385
发动机起动时间,s	8	10	27	60	90

表 5-2-6 柴油中 &lt;300℃ 馏分含量与耗油量的关系

柴油中 <300℃ 馏分含量, %	59	34	20
相对耗油量, %	100	114	131

② 90%馏出温度 90%馏出温度越低,说明柴油中的重馏分越少。我国国家标准规定轻柴油的 90%馏出温度不高于 355℃。

近年来,为了扩大柴油来源,柴油的馏程有放宽的趋势。

(2) 闪点 为了控制柴油的挥发性不致过强,国家标准中还规定了各号柴油的闭口杯法闪点,除-35号及-50号轻柴油的闪点规定不低于 45℃外,其余各牌号的柴油的闪点均不低于 65℃。从储存和运输来看,馏分过轻的柴油不仅蒸发损失大,而且也不安全。所以柴油的闪点也是保证安全性的指标。

#### 四、柴油的流动性

##### 1. 粘度

柴油的粘度对在柴油机中供油量的大小以及雾化的好坏有密切的关系。

柴油的粘度过小时,就容易从高压油泵的柱塞和泵筒之间的间隙中漏出,因而会使喷入气缸的燃料减少,造成发动机功率下降。同时,柴油的粘度越小,雾化后液滴直径就越小,喷出的油流射程也越短,因而不能与气缸中全部空气均匀混合,会造成燃烧不完全。

柴油的粘度过大会造成供油困难,同时,喷出的油滴的直径过大,油流的射程过长,使油滴的有效蒸发面积减小,蒸发速度减慢,这样也会使混合气组成不均匀、燃烧不完全、燃料的消耗量增大。

所以,在柴油的质量标准中对各种牌号柴油都规定了允许的粘度范围。

柴油的粘度大小与柴油的化学组成有关。一般含烷烃较多的石蜡基原油的柴油粘度较小,而环烷基原油的柴油粘度较大。

##### 2. 低温流动性

柴油在低温下的流动性能,不仅关系到柴油机燃料供给系统在低温下能否正常供油,而且与柴油在低温下的储存、运输等作业能否正常进行有密切的关系。柴油的低温流动性与其化学组成有关,其中正构烷烃的含量越高,则低温流动性越差。我国评定柴油低温流动性能的指标为凝点(或倾点)和冷滤点。

(1) 凝点(或倾点) 我国的轻柴油质量标准中规定了按 GB510 测定的凝点,重柴油质量标准中规定了按 GB3535 测定的倾点。凝点和倾点都是在规定的实验条件下,试样开始失去流动性的温度。由于测定方法的差异,对于同一试样,一般说来倾点要比凝点高几度。因为柴油在凝固之前先已出现石蜡晶体,所以严格说来凝点和倾点并不能确切表明柴油实际使用的最低温度。

(2) 冷滤点 冷滤点是指按照 SH0248 规定的测定条件,当试油通过过滤器的流量每分钟不足 20mL 时的最高温度。由于冷滤点测定的条件近似于使用条件,所以可以用来粗略地判断柴油可能使用的最低温度。冷滤点高低与柴油的低温粘度和含蜡量有关。低温下的粘度大或出现的蜡结晶多,都会使柴油的冷滤点升高。

#### 五、柴油的安定性、腐蚀性和洁净度

##### 1. 柴油的安定性

柴油的安定性一般是用实际胶质和 10% 蒸余物残炭来评定的,安定性差的柴油在储存中颜色容易变深,实际胶质增加,甚至产生沉淀。实际胶质高的轻柴油容易造成喷油嘴和滤清器堵塞等,并导致气缸中沉积物增加、磨损加剧(见表 5-2-7)。10% 蒸余物残炭可在一定程度上大

致反映柴油在喷油嘴和气缸零件上形成积炭的倾向。我国轻柴油的规格标准中规定实际胶质不能大于 70mg/100mL, 10% 蒸余物残炭一般不大于 0.3%。对于优级轻柴油还规定碘值不大于 6gI/100g。此外, 对一级轻柴油还要求其催速安定性沉渣不大于 2mg/100mL。柴油的储存安定性试验如在常温下进行, 一般需要一年, 时间太长。目前采用的催速储存试验法 (SH0238), 是将柴油在 100℃ 下保持 16 小时, 然后测定柴油的沉渣量和颜色的变化。

柴油的安定性取决于其化学组成。烯烃、二烯烃、多环芳烃和含硫、含氮化合物都是不安定组分, 它们能使发动机中沉积物的数量显著增加。因此, 必须通过各种精制方法减少这些化合物的含量。

表 5-2-7 柴油的实际胶质与燃烧室积炭和磨损间的关系

柴油的实际胶质, mg/100mL	70	80	90	100
柴油机燃烧室积炭相对值, %	100	170	250	320
活塞和活塞环磨损相对值, %	100	127	160	190

## 2. 柴油的腐蚀性

柴油中含硫化合物对发动机的工作寿命影响很大, 其中活性含硫化合物 (如硫醇等) 对金属有直接的腐蚀作用。所有的含硫化合物在气缸内燃烧后都生成  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$ , 这些氧化硫不仅会严重腐蚀高温区的零部件, 而且还会与气缸壁上的润滑油起反应, 加速漆膜和积炭的形成。因此为了保护发动机, 轻柴油的质量标准中规定了优级柴油的含硫量不大于 0.2%, 一级柴油的含硫量不大于 0.5%, 合格品柴油的含硫量不大于 1.0%。此外, 对优级和一级柴油还规定了硫醇硫的含量不大于 0.01%。

为防止腐蚀, 在质量标准中还要求柴油中不含有水溶性酸或碱, 并对其酸度限定不大于 5mgKOH/100mL (优级品或一级品) 或 10mgKOH/100ml (对合格品)。

## 3. 柴油的洁净度

影响柴油洁净度的物质主要是水分和机械杂质。精制良好的柴油一般不含水分和机械杂质, 但在储存、运输和加注过程中都有可能混入。柴油中如有较多的水分, 在燃烧时将降低柴油的发热值, 在低温下会结冰, 从而使柴油机的燃料供给系统堵塞。而机械杂质的存在除了会引起油路堵塞外, 还可能加剧喷油泵和喷油器中精密零件的磨损。因此, 在轻柴油的质量标准中规定水分含量不大于痕迹, 并不允许有机械杂质。

## 六、柴油产品的品种和牌号

我国的柴油产品分为轻柴油和重柴油。轻柴油适用于高速柴油机, 重柴油适用于中、低速柴油机。轻柴油按凝点划分为 10 号、0 号、-10 号、-20 号、-35 号和 -50 号六个牌号; 重柴油则按其 50℃ 运动粘度 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) 划分为 10 号、20 号、30 号三个牌号。轻柴油还按其质量优劣分为合格品、一级品和优级品三个档次。不同凝点的轻柴油适用于不同的地区和季节, 不同粘度的重柴油适用于不同类型和不同转速的柴油发动机。我国轻柴油的质量标准见附录。

我国多数原油的轻质油含量少, 直馏柴油收率低, 因而催化裂化柴油在成品柴油中占相当大的比重, 还有部分热加工生产的柴油。

由石蜡基原油和含蜡较多的中间基原油通过常减压蒸馏、采用不同的馏分切割方案, 可直接生产 -10 号、0 号和 10 号轻柴油以及各牌号重柴油。-35 号和 -50 号轻柴油可由含蜡比较

少的中间基原油和环烷基原油直接来生产,也可用尿素脱蜡和加氢裂化等方法生产。催化裂化柴油中含芳烃和烯烃较多,一般十六烷值较低、安定性也较差,需与直馏柴油调合或经加氢精制才能合格。热加工柴油的安定性更差,一般均需通过加氢精制。

### 第三节 喷气燃料(航空煤油)

#### 一、喷气发动机的工作过程及其对燃料的要求

近几十年来,喷气发动机在航空上得到越来越广泛的应用。目前,不仅在军用上而且在民用上基本取代了点燃式航空发动机。点燃式航空发动机受高空空气稀薄及螺旋桨效率所限,只能在一万米以下的空域飞行,时速也无法超过 900km。喷气发动机是借助高温燃气从尾喷管喷出时所形成的反作用力推动前进的,它的突出优点是可以在 2 万米以上高空以 2 马赫(Mach,马赫数即为速度与音速的比数,通常用  $M$  表示。音速约为 1190km/h)以上高速飞行。

##### 1. 涡轮喷气发动机的工作过程

如图 5-3-1 所示,涡轮发动机主要是由离心式压缩机、燃烧室、燃气涡轮和尾喷管等部分构成。

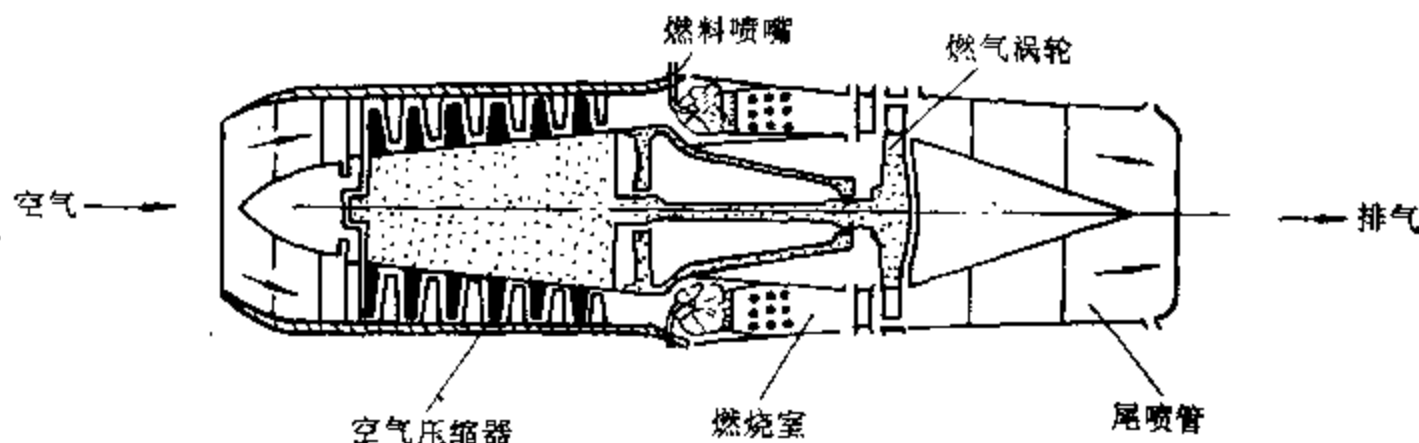


图 5-3-1 涡轮喷气发动机结构示意图

(1) 压缩机 因高空的空气稀薄,需将迎面进入发动机的空气用离心式压缩机压缩至 0.3~0.5MPa,温度达 150~200℃,然后再进入燃烧室。空气压力越高,燃料的热能利用程度也越高,从而可提高发动机的经济性,增强发动机的推力。

(2) 燃烧室 在燃烧室中,经压缩的空气与燃料混合,形成混合气,在起动时需要用电点火,随后即可连续不断地进行燃烧。燃烧室中心温度可高达 1900~2200℃,为防止因高温使涡轮中的叶片受损,需通入部分冷空气,使燃气的温度降至 750~800℃左右。

(3) 燃气涡轮 燃气推动涡轮高速旋转,将热能转化为机械能。燃气涡轮在同一轴上带动离心式压缩机旋转,旋转的速度为 8000~16000 转/分。

(4) 尾喷管 从涡轮中排出的高温高压燃气在尾喷管中膨胀加速,尾气在 500~600℃下高速喷出,由此产生反作用推动力以推动飞机前进。

由此可见,喷气发动机与活塞式发动机(汽油机及柴油机)是有很大的区别的,其特点是:

首先,在喷气发动机中,燃料是与空气同时连续进入燃烧室的,一经点燃,其可燃混合气的燃烧过程是连续进行的。而活塞式发动机的燃料供给和燃烧则是周期性的。

其次,活塞式发动机燃料的燃烧是在密闭的空间进行的,而喷气发动机燃料的燃烧是在 35~40m/s 的高速气流中进行的,所以燃烧速度必须大于气流速度,否则会造成火焰中断。

##### 2. 喷气发动机对燃料的要求



喷气发动机的推力是借助燃料的热能转变为燃气的动能产生的。这个能量的转换过程是在高空飞行条件下实现的,所以对燃料的质量要求非常严格,以求十分安全可靠。对喷气发动机燃料质量的主要要求如下:

- (1) 良好的燃烧性能;
- (2) 适当的蒸发性;
- (3) 较高的热值;
- (4) 良好的安定性;
- (5) 良好的低温性;
- (6) 无腐蚀性;
- (7) 良好的洁净性;
- (8) 较小的积电性;
- (9) 适当的润滑性。

## 二、喷气燃料的燃烧性能

喷气燃料的燃烧性能良好,是指它的热值要高,燃烧要稳定,不因工作条件变化而熄火,一旦高空熄火后能容易再起动,燃烧要完全,产生积炭要少。

### 1. 燃料的起动性、燃烧稳定性及燃烧完全度

喷气发动机燃料不仅应保证发动机在严寒冬季能迅速起动,而且使发动机在高空一旦熄火时也能迅速再点燃,恢复正常燃烧,保证飞行安全。要保证发动机在高空低温下再次起动,必须要求燃料能在  $0.01 \sim 0.02 \text{ MPa}$  和  $-55^\circ\text{C}$  的低温下形成可燃混合气并能顺利点燃,而稳定地燃烧。燃料的起动性取决于燃料的自燃点、着火延滞期、燃烧极限、可燃混合气发火所需的最低点火能量、燃料的蒸发性大小和粘度等。在冷燃烧室中是否容易形成适当的可燃混合气,主要取决于燃料中的轻质成分,轻质成分多,则低温下容易形成可燃混合气,发动机即易于起动。合适的低温粘度,能保证在低温起动时燃料必需的雾化程度。

燃料在喷气发动机中连续而稳定地燃烧有重要的意义。如果燃烧不稳定,不仅会使发动机的功率降低,严重时还会熄火,酿成事故。

燃料燃烧的稳定性除与燃烧室结构及操作条件有关外,还和燃料的烃类组成及馏分轻重有密切关系。研究表明,正构烷烃和环烷烃的燃烧极限较芳香烃的宽,特别是在温度较低的情况下更为明显。所以,从燃烧的稳定性角度看,烷烃和环烷烃是较理想的组分,而芳香烃的燃烧极限较窄,容易熄火。此外,燃料的馏分组成对燃烧稳定性也有影响,如果馏分太轻,燃烧极限也就太窄。所以,喷气燃料一般采用燃烧极限较宽、燃烧比较稳定的煤油馏分。

喷气燃料燃烧时,首要的是易于起动和燃烧稳定,其次是要求燃烧完全。所谓燃烧完全度是单位重量燃料燃烧时实际放出的热量占燃料净热值的百分率,它直接影响到飞机的动力性能、航程远近和经济性能,这一点从表 5-3-1 可以很清楚地看出。

燃料燃烧的完全度一方面受进气压力、进气温度和飞行高度等工作条件的影响,另一方面也受燃料的粘度、蒸发性和化学组成的影响,现将后者分述如下:

(1) 粘度 燃料的粘度与其雾化的质量有直接联系。燃料的雾化程度越好,越能加快可燃混合气的形成,因而也就加快了燃烧速度,有利于燃烧的稳定和完全。如果粘度过大,则会雾化不良,燃烧完全度也就下降。粘度较小的燃料一般燃烧完全度较高,但也不能太小,否则会由于射程太短而引起燃烧室局部过热。

(2) 挥发性 燃料的挥发性对燃烧完全度的影响也很大。馏分较轻、挥发性较好的喷气燃料，能较快地与空气形成可燃混合气，其燃烧完全度较高。馏分过重的燃料不易挥发，形成可燃混合气的速度较慢，其燃烧完全度也就较低。因此，现代一般喷气燃料的终馏点都控制在 300℃ 以下。

(3) 化学组成 研究表明，在不良的工作条件下，烷烃燃烧比较完全，环烷烃较差，而芳烃最差。如图 5-3-2 所示，燃料中芳烃含量越高，其燃烧完全度越差。这是在喷气燃料中限制芳烃含量的重要原因之一。具体来说，各种烃类的燃烧完全度高低顺序是：正构烷烃 > 异构烷烃 > 单环环烷烃 > 双环环烷烃 > 单环芳烃 > 双环芳烃。

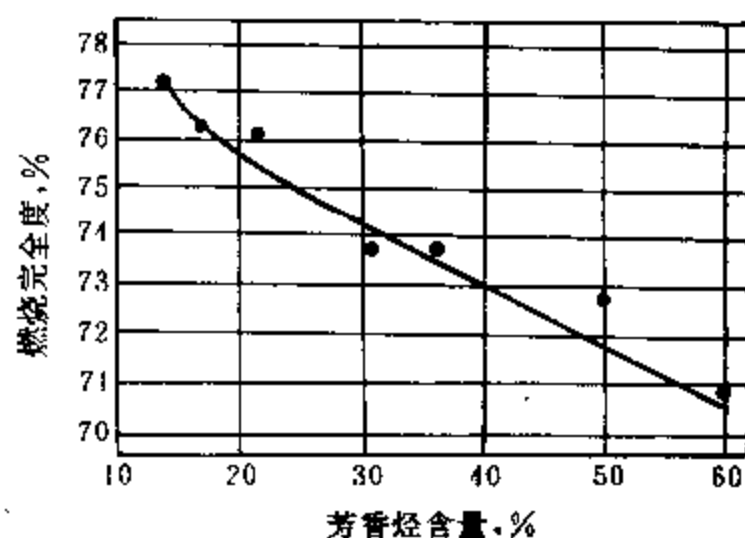


图 5-3-2 喷气燃料芳香烃含量对燃烧完全度的影响

表 5-3-1 喷气燃料燃烧完全度对飞行性能的影响

燃烧完全度 %	燃料相对消耗率 %	飞行航程下降率 %
100	100	0
95	105	5
90	111	11
85	118	18
80	120	20
75	133	33

## 2. 喷气燃料生成积炭的倾向

喷气燃料在燃烧过程中会产生炭质微粒，炭质微粒积聚在喷嘴、火焰筒壁上就形成积炭。喷嘴上的积炭会恶化燃料的雾化质量，使燃烧过程变坏。积炭附在火焰筒的部分壁上，会使火焰筒因受热不均匀而变形，甚至产生裂纹。此外，在发动机工作时，火焰筒壁上剥落下来的积炭碎片会进入涡轮，擦伤叶片。

喷气燃料燃烧时在发动机中生成积炭的倾向，与燃烧室的构造、发动机工作条件及燃料的性质都有关系。就燃料而言，其化学组成对生成积炭的影响最大。由表 5-3-2、5-3-3 可见，在喷气发动机中最容易生成积炭的成分是芳香烃，尤其是双环芳香烃。为此，在喷气燃料的质量标准中除限制芳香烃含量外，还规定萘系烃的含量不大于 3v%。

表 5-3-2 各种烃类在燃烧室中生成积炭的比较  
(试验时间:15 分钟)

烃 类	积炭, g	烃 类	积炭, g
正己烷	很少	十氢萘	1.65
正庚烷	很少	苯	1.64
异辛烷	很少	甲苯	1.15
异癸烷	0.40	异丙苯	1.71
环戊烷	0.28	四氢萘	2.36
环己烷	0.45	甲基萘	2.79

表 5-3-3 芳烃含量对喷气燃料生炭性的影响

项 目	试验燃料			
	I	I	I	IV
芳烃含量, m%	16	19	23	28
萘系烃含量, m%	1.3	1.4	1.8	2.4
氢含量, m%	13.82	13.63	13.44	13.07
烟点, mm	25	22	21	19
相对生炭性*	1.00	1.08	1.22	1.28

\* 本表中相对生炭性是以 I 号试样为基准。

在喷气燃料技术标准中, 表征其积炭倾向的指标可在萘系烃含量、烟点和辉光值中任选其

(1) 烟点 又称无烟火焰高度, 是指油料在一标准灯具内, 于规定条件下作点灯试验所能达到的无烟火焰的最大高度, 单位为 mm。燃料的烟点取决于其化学组成, 如表 5-3-4 所示, 烟点与芳烃含量有一定的对应关系, 其芳烃含量越多, 则其烟点就越低。表 5-3-5 还表明, 喷气燃料的烟点与发动机中生成积炭量之间也有密切关系, 烟点越低, 生成的积炭就越多。我国的喷气燃料要求烟点不小于 25mm。

表 5-3-4 燃料的烟点与芳烃含量的关系

芳烃含量, m%	10	18	22	28
烟点, mm	23	19	14	12

表 5-3-5 燃料的烟点与在喷气发动机燃烧室中生成积炭量的关系

烟点, mm	12	18	21	23	26	30	43
积炭, g	7.5	4.8	3.2	1.8	1.6	0.5	0.4

(2) 辉光值(Luminometer number, 简称 LN) 当燃料的生炭性强时, 其燃气流中的炭粒就多, 炽热的炭粒能使火焰的亮度增加, 热辐射加强。辉光值是在一定的火焰辐射强度(相当于四氢萘烟点时的辐射强度)下, 将试验燃料和两个标准燃料分别在灯中燃烧, 比较火焰的温度升高(温升)多少而得出的。生炭性强的燃料, 达到同样辐射强度的火焰温升小, 辉光值也小; 生炭性小的燃料, 火焰温升大, 辉光值也大。对于碳数相同的烃类而言, 烷烃的辉光值最大, 环烷烃的居中, 芳烃的最小。在测定时, 人为地规定一种标准燃料四氢萘的辉光值为零, 另一种标准燃料异辛烷的辉光值为 100。试样的辉光值是与四氢萘、异辛烷两者相比较而得到的。其计算式如下:

$$\text{辉光值} = \frac{\Delta T_{\text{试样}} - \Delta T_{\text{四氢萘}}}{\Delta T_{\text{异辛烷}} - \Delta T_{\text{四氢萘}}} \times 100$$

式中  $\Delta T$  表示燃烧试验燃料或标准燃料时火焰的温升  $^{\circ}\text{C}$ 。

我国规定喷气燃料的辉光值不小于 45。

### 3. 热值和密度

喷气发动机的推力取决于所用燃料的热值。如使用热值低的燃料, 必然导致耗油率的增大。

对于喷气燃料,不仅要求有较高的重量热值(kJ/kg),而且也要求有较高的体积热值(kJ/dm<sup>3</sup>)。重量热值越大,发动机的推力越大,耗油率越低。由于喷气飞机上油箱的体积是有限的,为了使航程能尽可能长些,这就要求燃料有尽可能高的体积热值。换言之,即要求喷气燃料除有较高的重量热值外,还要有较大的密度,这样,在一定容量的油箱中可装有重量更多的燃料,储备更多的热量。表 5-3-6 表明了重量热值和密度之间的这种关系。我国喷气燃料的质量标准中规定其净热值不小于 42.8 或 42.9MJ/kg,20℃密度不小于 0.750 或 0.775g/cm<sup>3</sup>。

表 5-3-6 燃料热值与密度对飞行的影响

燃 料	净热值, kJ/kg	相对密度, $d_4^{20}$	油箱储备热量, MJ	航 程, km
癸 烷	44267	0.729	40.6	14500
某宽馏分燃料	43333	0.765	41.2	14500
某航空煤油	42915	0.820	44.0	15000
十氢苯	42810	0.890	48.1	15900

喷气燃料的热值和密度与其化学组成和馏分组成有关。由于氢的重量热值比碳大得多,因此,氢碳比越高的燃料的重量热值也越大。由表 5-3-7 可见,以烃类而言,烷烃的氢碳比最高,其重量热值也最大,环烷烃的次之,芳香烃的最低。而密度正好相反,芳香烃的最大,环烷烃的次之,烷烃的最低。兼顾这两方面,喷气燃料较理想的组成是环烷烃。表 5-3-8 为不同类型原油生产的喷气燃料的密度和热值数据。

表 5-3-7 不同 C<sub>10</sub> 烃类的密度、重量热值和体积热值

烃 类	相对密度, $d_4^{20}$	重量热值, kJ/kg	体积热值, kJ/dm <sup>3</sup>
正癸烷	0.7299	44254	32300
丁基环己烷	0.7992	43438	34716
丁基苯	0.8646	41504	35884

表 5-3-8 不同类型原油生产的 1 号喷气燃料的若干性质

原 油	1 号喷气燃料性质			
	$d_4^{20}$	净热值, kJ/kg	芳烃含量, %	烟点, mm
新 疆	0.7793	43300	6.2	33
胜 利	0.7867	43090	16.8	26
大 港	0.7899	43090	15.2	26
辽 河	0.7925	43009	17.1	24

喷气燃料的热值测定耗时较多,一般情况下对于 1 号、2 号及 3 号喷气燃料可按下列经验公式进行计算:

$$Q_1 = 41.6796 + (0.00045733A + 0.00813024)G$$

对于含硫的试油尚需用下式加以校正:

$$Q_T = Q_1(1 - 0.01S) + 0.1016S$$

上两式中:

$Q_1$  为无硫试油的净热值(MJ/kg);

$Q_T$  为含硫试油的净热值(MJ/kg);

A 为试油的苯胺点(℃);

$G$  为试油的  $API$  度;

$S$  为试油的硫含量(m%)

### 三、喷气燃料的安定性

喷气燃料的安定性包括储存安定性和热安定性。

#### (1) 储存安定性

喷气燃料在储存过程中容易变化的质量指标有胶质、酸度及颜色等。胶质和酸度增加的原因是由于其中含有少量不安定的成分,如烯烃、带不饱和侧链的芳烃以及非烃等。国产喷气燃料规格中对实际胶质、碘值以及硫、硫醇含量都作了严格的规定。

储存条件对喷气燃料的质量变化有很大影响,其中最重要的是温度。当温度升高时,燃料氧化的速度加快,使胶质增多及酸度增大,同时也使燃料的颜色变深。此外,与空气的接触,与金属表面的接触以及水分的存在,都能促进喷气燃料氧化变质。

#### (2) 热安定性

当飞行速度超过音速以后,由于与空气摩擦生热,使飞机表面温度上升,油箱内燃料的温度也上升,可达  $100^{\circ}\text{C}$  以上。在这样高的温度下,燃料中的不安定组分更容易氧化而生成胶质和沉淀物。这些胶质沉积在热交换器表面上,导致冷却效率降低;沉积在过滤器和喷嘴,会使过滤器和喷嘴堵塞,并使喷射的燃料分配不均,引起燃烧不完全等。因此,对长时间作超音速飞行的喷气燃料,要求具有良好的热安定性。

评定喷气燃料热安定性的方法有静态法和动态法两种。静态法(SY2232)是将油样在与铜片接触条件下,在  $150^{\circ}\text{C}$  恒温 4 小时,然后测定其生成的沉淀物重量,以  $\text{mg}/100\text{mL}$  为单位。动态热安定性测定法(ZBE310 10)是在标准的试验装置上模拟在喷气发动机中的工作条件,测定燃料因温度升高而产生的沉淀物堵塞过滤器的程度,以及使金属表面积垢的程度。用过滤器前后的压差和表面沉积物的色度来评定。此法与实际使用情况比较接近。近期还参考了美国的 JFTOT 法制定了喷气燃料热氧化安定性测定法(GB9169)。喷气燃料的热安定性主要取决于其化学组成。由表 5-3-9 静态法试验结果可见,大庆 2 号喷气燃料中的饱和烃生成的沉淀物很少,而加入芳香烃后沉淀物就成十倍地增多。而表 5-3-10 则清楚地表明,燃料中所含胶质和含硫化合物也会使其热安定性显著变差,产生的沉淀物量大大增加。

表 5-3-9 大庆 2 号喷气燃料馏分的烃组分对其热安定性的影响(静态法)

试 样	沉淀物, $\text{mg}/100\text{mL}$
大庆喷气燃料馏分	14.3
大庆喷气燃料馏分中的饱和烃	1.4
大庆喷气燃料馏分的饱和烃加以 8.1% 芳烃	14.2

表 5-3-10 大庆 2 号喷气燃料馏分中非烃组分对其热安定性的影响(静态法)

试 样	沉淀物, $\text{mg}/100\text{mL}$
大庆喷气燃料馏分	12.6
脱除胶质后	9.6
脱除硫醇后	10.4
脱除硫醇及二硫化物后	7.2
脱除含硫化合物后	1.6

#### 四、喷气燃料的低温性能

喷气燃料的低温性能,是指在低温下燃料在飞机燃料系统中能否顺利地泵送和过滤的性能,即不能因产生烃类晶体或所含水分结冰而堵塞过滤器,影响供油。喷气燃料的低温性能是用结晶点或冰点来表示的,结晶点是燃料在低温下出现肉眼可辨的结晶时的最高温度(按照 ZBE31008 测定);冰点是在燃料出现结晶后,再升高温度至原来的结晶消失时的最低温度(按照 GB2430 测定)。

对喷气燃料低温性能的要求,决定于地面的最低温度和在高空中油箱里燃料可能达到的最低温度。我国 1、2、4 号喷气燃料的结晶点相应要求不高于  $-60^{\circ}\text{C}$ 、 $-50^{\circ}\text{C}$  和  $-40^{\circ}\text{C}$ , 3 号喷气燃料则要求冰点不高于  $-47^{\circ}\text{C}$ 。

在第三章中已述及,不同烃的结晶点相差悬殊,因此燃料的低温性能很大程度取决于其化学组成。分子量较大的正构烷烃及某些芳香烃的结晶点较高,而环烷烃和烯烃的结晶点则较低;在同族烃中,结晶点大多随其分子量的增大而升高。

燃料中含有的水分在低温下形成冰晶,也会造成过滤器堵塞、供油不畅等问题。水分在油中不仅可能以游离水形式存在,还可能以溶解状态存在。由图 5-3-3 可见,不同的烃类对水的溶解度是不同的,在相同温度下,芳香烃特别是苯对水的溶解度最高。因而从降低燃料对水的溶解度的角度来看,也需要限制芳香烃的含量。

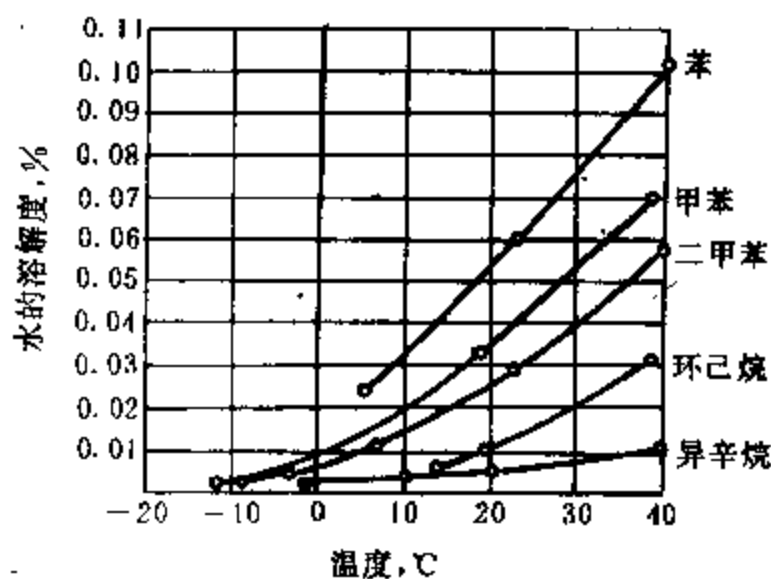


图 5-3-3 烃类对水的溶解度

#### 五、喷气燃料的腐蚀性

喷气燃料的腐蚀可分为液相腐蚀和气相腐蚀两类。

##### 1. 液相腐蚀

液相腐蚀是指喷气燃料对储运设备和发动机燃料系统产生的腐蚀。对金属材料有腐蚀作用的主要是燃料中的含氧、含硫化合物和水分。需要注意的是,喷气发动机的高压燃料油泵一般都采用了镀银机件,而银对于硫化物的腐蚀极为敏感。因此,喷气燃料质量标准中除规定了酸度、水溶性酸或碱、含硫量、硫醇硫含量、铜片腐蚀等指标外,还增加了银片腐蚀试验。

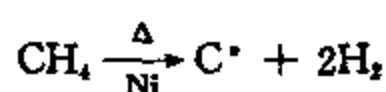
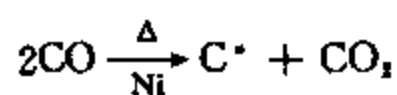
##### 2. 气相腐蚀

喷气燃料在燃烧过程中,对燃烧室内的火焰筒有烧蚀现象,涡轮及尾喷管等也常受到燃烧产物的侵蚀。这种在高温条件下燃气对金属的侵蚀,称为气相腐蚀。

目前,我国广泛使用镍铬合金制造发动机燃气系统的部件。高温燃气对这种合金的腐蚀主要表现为:烧蚀、氧化烧蚀、硫化腐蚀和渗碳等四种。其中氧化烧蚀和渗碳问题不是喷气燃料所能解决的。我国的喷气燃料含硫较低,因而在使用中尚未发现硫化腐蚀。所以,这里仅就烧蚀作些介绍。

烧蚀通常是指由高温燃气引起的腐蚀现象。其外观特征是腐蚀处呈深圆坑。圆坑上积有毛状结晶碳,严重时腐蚀坑连成一片,甚至蚀穿火焰筒壁。

通过大量实验研究,现已基本搞清楚镍铬合金的烧蚀机理。碳氢化合物在燃烧过程中,由于裂解和部分氧化生成  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}$ , 它们在高温和镍存在下分解产生活泼碳  $\text{C}^*$ , 即:



活泼碳 C\* 与金属铬极易发生化学反应、生成碳化铬。

由于碳化铬的生成,部分原与铬结合成合金的镍释放出来而成为自由元素镍。这种自由镍具有较高的催化脱氢活性,在其催化作用下,烃类尤其是萘系烃易脱氢生成碳而形成一定结构的碳晶体。碳晶体在表面微细的缝隙中成长,所产生的压力足以使合金基体局部解体,因而产生麻点状凹坑。由此可见,镍的催化作用是使镍铬合金烧蚀的关键。

我国在 50 年代即发现,由我国低硫玉门原油制取的喷气燃料在使用中对火焰筒有严重的烧蚀现象。经石油化工科学研究院研究证实这并不是由于硫或重金属等杂质所引起,而是由于烃类本身造成的。并发现,如果燃料中含有一定量的硫,会在高温下使合金中的镍中毒而失去对烃类的催化作用,从而防止烧蚀现象。表 5-3-11 中的数据充分说明了喷气燃料的硫含量与烧蚀现象之间的联系。从我国低硫的玉门、新疆、大庆、辽河、大港等原油制取的喷气燃料,试验不到 10 小时即都已产生明显烧蚀;而从我国和国外的一些含硫原油制取的含硫量达 0.05% 以上的喷气燃料,试验几十小时甚至达 200 小时也无烧蚀现象。

表 5-3-11 不同含硫量的喷气燃料的烧蚀试验结果

喷气燃料来源	含硫量, m%	试验时间, h	试验结果
玉门原油馏分	0.015	8	严重烧蚀
新疆原油馏分	0.005	3	明显烧蚀
大庆原油馏分	0.021	4	明显烧蚀
胜利原油馏分	0.050	50	无烧蚀
辽河原油馏分	0.012	5	明显烧蚀
大港原油馏分	0.022	5	明显烧蚀
南阳原油馏分	0.007	5	明显烧蚀
美国 JP-IB	0.050	20	无烧蚀
前苏联 T-1	0.064	200	无烧蚀

## 六、喷气燃料的洁净度

喷气发动机燃料系统机件的精密度很高,因而,即使较细的颗粒物质也会造成燃料系统的故障。引起燃料脏污的物质主要是水、表面活性物质、固体杂质及微生物。

水的存在,除了对燃料的腐蚀性、低温性产生不良影响外,还会破坏燃料在系统部件中所起的润滑作用,并能导致絮状物的生成和微生物的滋长。因此,喷气燃料中游离水含量不得超过 30ppm。

燃料中的表面活性物质会增强油水乳化,使油中的水不易分离,并且会促使一些细微的杂质聚集在过滤器上,使过滤器的使用周期大大缩短。

在喷气燃料储运过程中,带入燃料的固体颗粒主要是腐蚀产生的氧化铁及外界进入的尘土等。它们对于燃料系统中的高压油泵和喷油嘴等精密部件危害极大。因此,国外有些喷气燃料的标准中规定,每升燃料中的固体微粒不应多于 1mg,微粒直径不得超过 5μm。

喷气燃料中的细菌不但会加速油料容器的腐蚀和使涂层松软,如果条件有利,还会大量繁

殖,以致堵塞过滤器。

我国喷气燃料质量标准中,用外观和水反应试验等技术指标来保证喷气燃料的洁净度。水反应试验的目的是检查喷气燃料中的表面活性物质及其对燃料和水的界面的影响。

### 七、喷气燃料的起电性

喷气发动机的耗油量很大,在机场往往采用高速加油。在泵送燃料时,燃料和管壁、阀门、过滤器等高速摩擦,油面就会产生和积累大量的静电荷,其电势可达到数千伏甚至上万伏。这样,到一定程度就会产生火花放电,如果遇到可燃混合气,就会引起爆炸失火,往往酿成重大灾害。

影响静电荷积累的因素很多,其中之一是燃料本身的电导率。航空燃料的电导率很小,一般在  $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  之间,燃料电导率与静电荷消失 50% 的时间(半值期)的关系见表 5-3-12。电导率小的燃料,在相同的条件下,静电荷的消失慢而积累快;反之,电导率大的燃料,静电荷消失速度快而不易积累。据研究,当燃料的电导率大于  $50 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  时,就足以保证安全。

表 5-3-12 燃料电导率与静电荷消失半值期的关系

燃料电导率, $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	静电荷消失半值期, s
$10^{-13}$	130.0
$10^{-12}$	13.0
$10^{-11}$	1.30
$10^{-10}$	0.13
$10^{-9}$	0.013

### 八、喷气燃料的润滑性

在喷气发动机中,燃料泵的润滑依靠的是自身泵送的燃料。当燃料的润滑性能不足时,燃料泵的磨损增大,这不仅降低油泵的使用寿命,而且影响油泵的正常工作,引起发动机运转失常甚至停车等故障,威胁飞行安全。

燃料的润滑性是由它的化学组成决定的。据研究,燃料组分的润滑性能按照非烃化合物 > 多环芳烃 > 单环芳烃 > 环烷烃 > 烷烃 的顺序依次降低。这是由于非烃化合物具有较强的极性,易被金属表面吸附,形成牢固的油膜,可有效地降低金属间的摩擦和磨损。

喷气燃料的润滑性是在专用的试验机上,按规定条件以二甲苯为标准试样进行对比评定的。以抗磨指数  $K_m$  为指标,它是二甲苯所产生的试块磨痕和试油所产生的试块磨痕宽度之比,以百分数表示。表 5-3-13 为各单体烃的抗磨指数,它表明当分子量相近时,烷烃的抗磨性最差,芳香烃抗磨性最好,环烷烃居中。

表 5-3-14 所列为从同一原料经不同深度精制得到的喷气燃料的润滑性能,以酸度大小来反映其精制深度。由表可见,精制程度过深时,喷气燃料的  $K_m$  过小,表明其润滑性能变差。含有少量的极性物质时,其润滑性能较好,当然,含量不能过多,否则会引起腐蚀等其它弊病。



表 5-3-13 单体烃的抗磨性

烃 类	磨痕宽度 mm (负荷为 1kg)	抗磨指数 $K_m$
正己烷	卡咬	—
正庚烷	卡咬	—
正辛烷	卡咬	—
异辛烷	卡咬	—
正癸烷	卡咬	—
环己烷	0.948	74
甲基环己烷	0.943	75
十氢糠	0.725	97
苯	0.625	112
甲 苯	0.702	99
二甲苯	0.698	100
$\beta$ -甲基萘	0.471	148

表 5-3-14 喷气燃料精制深度与润滑性能的关系

项 目	喷气燃料试样			
	I	II	III	IV
酸度, mg KOH/100mL	0.06	0.25	0.41	0.65
抗磨指数 $K_m$	67	87	109	129

### 九、喷气燃料牌号

喷气燃料又称航空煤油。由于喷气燃料是在高空使用,必须安全可靠,因此,对其质量有严格的要求。我国五个牌号喷气燃料的质量标准见附录。

1号与2号喷气燃料(RP-1与RP-2)均为煤油型燃料,馏程约为150~250℃,不同的是RP-1结晶点为-60℃,而RP-2的结晶点为-50℃,两者均可用于军用飞机和民航飞机。

3号喷气燃料(RP-3)为较重煤油型燃料,馏程约为180~280℃,冰点不高于-47℃,民航飞机、军用飞机通用,正逐步取代RP-1与RP-2。

4号喷气燃料(RP-4)为宽馏分型燃料,馏程约为60~280℃,结晶点不高于-40℃,一般用于军用飞机,是备用燃料,平时不生产。

5号喷气燃料(RP-5)为重煤油型燃料,其馏程约为180~290℃,冰点不高于-46℃,芳烃含量不高于25v%,适宜于舰艇上的飞机使用。

## 第四节 润 滑 油

### 一、概 述

润滑剂是一类很重要的石油产品,可以说所有带有运动部件的机器都需要润滑剂,否则,就无法正常运行。虽然润滑剂的产量仅占原油加工量的2%左右,但因其使用条件千差万别,

润滑剂的品种多达数百种,而且对其质量的要求非常严格,其加工工艺也较复杂。润滑剂包括润滑油和润滑脂,本节内先就润滑油进行讨论。

### 1. 摩擦、磨损与润滑

在机器中、两个互相接触而又发生相对运动的部件叫摩擦件。摩擦件的表面即使已经过精密加工,放大来看还是凹凸不平的,也就是说有一定的粗糙度。如不加润滑剂,那么摩擦件之间就会发生干摩擦,表面突出的部分就会因碰撞而扭曲或脱落。这样一方面会损耗有效的能量转化为热能,另一方面会使摩擦件的表面发生磨损。这种干摩擦的摩擦系数因材料及表面光洁度的不同而不同,其范围为 0.1~0.9,是相当大的。

使用润滑油后,能在运动中使摩擦件之间形成一层足够厚的油膜,使机件的表面不直接接触,这样就不会产生磨损,同时,以润滑油膜的内摩擦取代了摩擦件之间的干摩擦。由于润滑油的内摩擦系数一般仅在 0.001~0.005 之间,大大低于干摩擦系数,从而可以大大提高机械效率,可以延长机器的使用寿命。这种摩擦副在运转时摩擦件之间的油膜的厚度足以使摩擦件完全不接触的润滑,称为液体动压润滑,见图 5-4-1(a)。

就滑动轴承而言,它在运动中能否保持液体动压润滑的状态,取决于润滑油的粘度、轴的转速和轴上的负荷。这三者的关系可以用轴承特性因数  $C$  来表示,如下式:

$$C = \frac{\eta N}{P}$$

式中  $\eta$  ——润滑油的粘度,  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ;

$N$  ——轴的转速, 转/分;

$P$  ——轴单位投影面上的负荷,  $\text{MPa}$ 。

经验表明,  $C$  数值较大时,该轴承一般能保持在良好的液体动压润滑状态下运转。从此式可以看出,对于转速快、负荷小的轴承可以用粘度较小的润滑油,而对于转速慢、负荷大的轴承则需用粘度大的润滑油。

当摩擦件之间的相对速度较低及负荷较大,也就是轴承特性因数  $C$  太小时,润滑油膜就会薄到不足以维持液体动压润滑,而处于边界润滑的状态,见图 5-4-1(c)。这时,摩擦件之间只存在一层极薄的 ( $<0.1\mu\text{m}$ ) 边界膜,这层膜有可能是吸附于摩擦件表面的极性物质所形成的吸附膜,也可能是由摩擦件表面和润滑油添加剂在摩擦产生的高温下形成的反应膜。边界膜的存在可以避免摩擦件之间的干摩擦,从而显著降低摩擦损耗,大大减少磨损。边界润滑的摩擦系数

大于液体润滑的,约为 0.05~0.15。当液体润滑和边界润滑兼而有之的情况,则称为混合润滑,见图 5-4-1(b)。图 5-4-2 示意地表示了处于液体润滑、边界润滑及混合润滑三种状态下摩



(a) 液体动压润滑



(b) 混合润滑



(c) 边界润滑

图 5-4-1 液体润滑、混合润滑及边界润滑

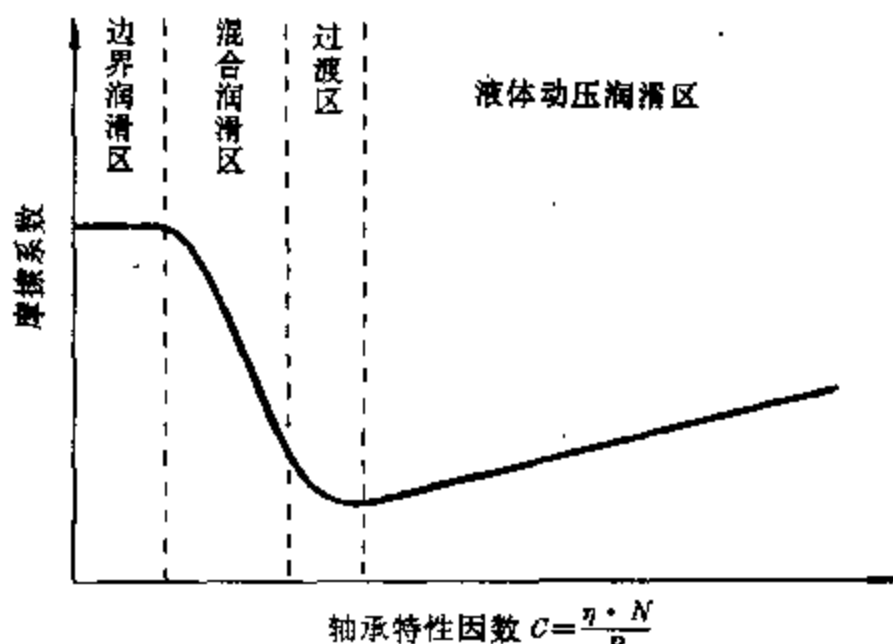


图 5-4-2 摩擦系数与轴承特性因数的关系

摩擦系数与轴承特性因数  $C$  之间的关系。

此外,有些机械部件如齿轮,其相互接触面极小,而其负荷却极大,可高达几百至几千 MPa。这样便会使机件的受压部分发生弹性变形,同时,润滑油膜则会因受高压而粘度增大,变得十分粘稠甚至成油膏状物质,从而不易被挤出,使摩擦件之间仍能保持连续的油膜而得到润滑,这种情况称为弹性流体动压润滑。

## 2. 润滑油的分类

由于各种机械的使用条件相差很大,它们对所需润滑油的要求也大不一样,因此,润滑油按其使用的场合和条件的不同,分为很多种类。各类润滑油的性质各异,均有其特定的用途,切不可随意使用,不然,会影响机器的正常运转,甚至导致机件的烧损。

我国基本上是按照国际标准化组织 ISO (International Standardization Organization) 的 6743/0-1981 润滑剂分类标准制定了 GB 7631. 1-87 国家标准,把润滑剂分为 19 组,其中 15 组为润滑油及其有关产品,具体见表 5-4-1。

表 5-4-1 润滑剂和有关产品的分类(GB7631. 1-87)

组 别	应用场合	组 别	应用场合
A	全损耗系统	P	风动工具
B	脱 模	Q	热传导
C	齿 轮	R	暂时保护防腐蚀
D	压缩机(包括冷冻机及真空泵)	T	汽轮机
E	内燃机	U	热处理
F	主轴、轴承和离合器	X	用润滑脂的场合
G	导 轨	Y	其它应用场合
H	液压系统	Z	蒸汽汽缸
M	金属加工	S	特殊润滑剂应用场合
N	电器绝缘		

国际标准化组织还制定了 ISO 3448-92 标准,将工业润滑油按其 40℃ 时的运动粘度 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) 分为 20 个等级,见表 5-4-2。内燃机油和车辆齿轮油则仍按 100℃ 时的运动粘度和低温下的粘度划分。为与国际标准一致,我国工业润滑油粘度分类标准也采用了这种粘度分级,并在粘度号的前面加上“N”字母,以资与旧的用 50℃ 粘度划分的牌号相区别。

表 5-4-2 工业用润滑油粘度牌号分类

我国采用的粘度牌号	ISO 采用的粘度牌号	中心值运动粘度, $\text{mm}^2/\text{s}$ , 40℃	运动粘度范围, $\text{mm}^2/\text{s}$ , 40℃
N2	ISOVG2	2.2	1.98~2.42
N3	ISOVG3	3.2	2.88~3.52
N5	ISOVG5	4.6	4.14~5.06
N7	ISOVG7	6.8	6.12~7.48
N10	ISOVG10	10	9.00~11.0
N15	ISOVG15	15	13.5~16.5
N22	ISOVG22	22	19.8~24.2
N32	ISOVG32	32	28.8~35.2
N46	ISOVG46	46	41.4~50.6
N68	ISOVG68	68	61.2~74.8

续表 5-4-2

我国采用的粘度牌号	ISO 采用的粘度牌号	中心值运动粘度, mm <sup>2</sup> /s, 40℃	运动粘度范围, mm <sup>2</sup> /s, 40℃
N100	ISOVG100	100	90.0~110
N150	ISOVG150	150	135~165
N220	ISOVG220	220	198~242
N320	ISOVG320	320	288~352
N460	ISOVG460	460	414~506
N680	ISOVG680	680	612~748
N1000	ISOVG1000	1000	900~1100
N1500	ISOVG1500	1500	1350~1650
N2200	ISOVG2200	2200	1980~2420
N3200	ISOVG3200	3200	2880~3520

润滑油的品种虽然很多,但都是以基础油为主体并加入适宜的各种添加剂而制成的。基础油又可分为矿物油和合成油两大类。所谓矿物油,就是以原油的减压馏分或减压渣油为原料,并根据需要经过脱沥青、脱蜡和精制等过程而制得的润滑油基础油,矿物油是目前生产各种润滑油的主要原料。但是,矿物油有时还不具备航空、航天和国防等特殊场合所要求的耐低温、耐高温、高真空、抗燃、抗辐射等性能。因此,还需通过合成的途径制取一些具有特殊性能的合成润滑油。合成润滑油包括聚 $\alpha$ -烯烃类、硅油类、聚乙二醇类、双酯类、磷酸酯类、硅酸酯类、全氟烃类、氟氯碳油类、聚醚类等等,其分子式见表 5-4-3。

表 5-4-3 合成润滑油的类型与分子式

类 型	分 子 式 举 例
聚 $\alpha$ -烯烃类	$\begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}-\text{CH}_2]\text{---} \\   \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$
硅油类	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{Si}-[\text{O}-\text{Si}]_x-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
聚乙二醇类	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-[\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}]_x-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{H} \end{array}$
双酯类	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCOC}_{10}\text{H}_{23}\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$
磷酸酯类	$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{P}=\text{O}$
硅酸酯类	$\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_4$
烷基硅酸酯类	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_2$
全氟烃类	$\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$
氟氯碳油类	$\text{C}_n\text{F}_{2n+2-m}\text{Cl}_m$
聚醚类	$\text{---}[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}]_x\text{---}$

习惯上,为方便起见,将润滑油按其使用场合分为下列六类:

(1) 内燃机润滑油 包括汽油机油、柴油机油等。这是需要量最多的一类润滑油,约占润

滑油总量的一半,其质量要求是比较高的。

(2) 齿轮油 是在齿轮传动装置上使用的润滑油,其特点是它在机件间所受的压力可高达 600~4000MPa。

(3) 电器用油 这类油在使用中并不起润滑作用,而是起绝缘等作用,习惯上也归入润滑油范畴。

(4) 液压油 是在传动、制动装置及减震器中用来传递能量的液体介质,它同时也起润滑及冷却作用。

(5) 机械油 这是在条件不太苛刻的一般机械上使用的润滑油,其数量仅次于发动机润滑油。

(6) 工艺用油 包括各种金属切削液、热处理液及成型液(轧钢液、轧铝液等)等。

除此之外,还有汽轮机油、冷冻机油、汽缸油、压缩机油、仪表油、真空泵油等等具有特定用途的润滑油。

我国润滑油主要品种结构如表 5-4-4 所示。

表 5-4-4 我国润滑油主要品种结构(1989 年)

名 称	m%	名 称	m%
内燃机油	44.3	电器用油	7.4
齿轮油	2.0	蒸汽汽缸油	1.7
液压油	18.8	汽轮机油	2.6
全损耗系统用油	18.2	其 它	1.4
压缩机油	3.6		

### 3. 润滑油的基础油

由于机械的要求和使用条件的千差万别,润滑油的品种多达数百种,假如每种润滑油都单独生产,那就不胜其繁。为此,目前各国都采取将石油馏分或减压渣油制成一系列符合一定规格的、粘度不同的基础油的方法,以简化润滑油的生产。厂商可以根据市场需要将不同牌号的若干种基础油进行调合,并加入适量的添加剂,便可制得符合各种规格的润滑油商品。这样不仅使润滑油的生产规范化、达到事半功倍的效果,同时还易于根据市场的需要及时调整产品结构。国外把从减压馏分制取的低粘度及中等粘度的润滑油基础油称为中性油(Neutral oil),把从减压渣油制取的高粘度的润滑油基础油称为光亮油(Bright stock)。

我国参照国外的标准已制订出基础油的规格,按其原油类别的不同,分为:①粘度指数大于 95 的以大庆石蜡基原油为代表的低硫石蜡基基础油系列;②粘度指数大于 60 的以新疆中间基原油为代表的中间基基础油系列;③以环烷基原油生产的基础油系列。其标准见附录。

(1) 石蜡基基础油 我国共有 8 种,包括馏分油 75SN、100SN、150SN、200SN、350SN、500SN 及 650SN 等 7 个牌号及残渣油 150BS1 个牌号。对于出口,还增加了 250SN、325SN 这 2 个牌号,此外,对倾点指标则要求更低些。

(2) 中间基基础油 共有 13 种,包括馏分油 60ZN、75ZN、100ZN、150ZN、200ZN、300ZN、500ZN、600ZN、750ZN 及 900ZN 等 10 个牌号,及残渣油 90ZNZ、125/140ZNZ、200/220ZNZ 3 个牌号。

(3) 环烷基基础油 共有 11 种,包括馏分油 60DN、75DN、100DN、150DN、200DN、300DN、500DN、750DN、900DN 及 1200DN 等 10 个牌号及残渣油 90DNZ 1 个牌号。

上述牌号中的数字,对于馏分油是指该基础油在 100F 时的赛氏通用粘度秒数(SUS)的大约值,而对于残渣油则是指在 210F 时的赛氏通用粘度秒数的大约值。

各类润滑油基础油各有其适合的用途,如石蜡基基础油的粘-温性质一般较好,适于制取内燃机润滑油,而环烷基基础油的粘-温性质虽较差,但其低温性质一般较好,宜于制取电气用油及冷冻机油等。

但是,现行的上述润滑油基础油的分类及代号,存在着无法体现基础油粘度指数的变化、字母代号的命名方式不统一、不易记忆、不具备与国外基础油代号的通用性等缺点,因此我国现已开始试行一种润滑油基础油的新的分类方法。按照这种新的分类方法,润滑油通用基础油分为很高粘度指数的(VHVI)、高粘度指数的(HVI)、中粘度指数的(MVI)及低粘度指数的(LVI)这 4 个档次,它们的粘度指数相应为 $\geq 120$ 、 $\geq 90$ 、 $\geq 40$  及  $< 40$ 。

## 二、内燃机润滑油

内燃机润滑油(Motor oil)简称内燃机油,也称发动机油或曲轴箱油,它是润滑油中耗量最大的一类。由于其在汽油机或柴油机中的工作条件相当苛刻,对它的质量要求也就比较高,所以往往除需经过严格精制外,还要加入一系列相当量的各类添加剂后,才能符合其规格指标。

尚须指出,内燃机润滑油不仅对机器中各个运动部件起润滑作用,同时还能带走因摩擦产生的热量,对部件起冷却作用,以及对活塞和气缸等部位的沉积物起清洗作用,还可在活塞环和气缸之间起密封作用,使气缸能有效地保持其压力。总之,内燃机润滑油的质量,不仅影响发动机的润滑状态,还影响发动机的功率、安全运行、使用寿命以及燃料消耗量等。

### 1. 内燃机润滑油的工作条件

内燃机润滑系统见图 5-4-3,它是由下曲轴箱、润滑油泵、润滑油散热器、粗滤清器、细滤清器所组成。润滑油通过管道、油泵的强制循环或通过飞溅等方法,被送到气缸和活塞之间,以及连杆轴承、曲轴轴承等摩擦部位,以保证发动机的正常润滑和运转。随着内燃机向高速和大功率的方向发展,它的工作条件越来越苛刻,其主要特点如下:

(1) 使用温度高 内燃机的气缸和活塞都直接与燃气接触,而燃气的温度最高可达  $2000^{\circ}\text{C}$  以上,这样,汽油机活塞顶部的温度可达  $250^{\circ}\text{C}$ ,而柴油机的条件更苛刻,其活塞顶部的温度更要高一些,约为  $300^{\circ}\text{C}$  左右。曲轴箱油温也在  $100^{\circ}\text{C}$  上下。

(2) 摩擦件间的负荷较大 主轴承处的负荷为  $5\sim 12\text{MPa}$ ,活塞销轴承处达  $35\text{MPa}$ 。

(3) 运动速度多变 活塞在气缸中的运动速度是周期性变化的,其速度最快时达每秒数十米,而在上止点和下止点时其速度为零。

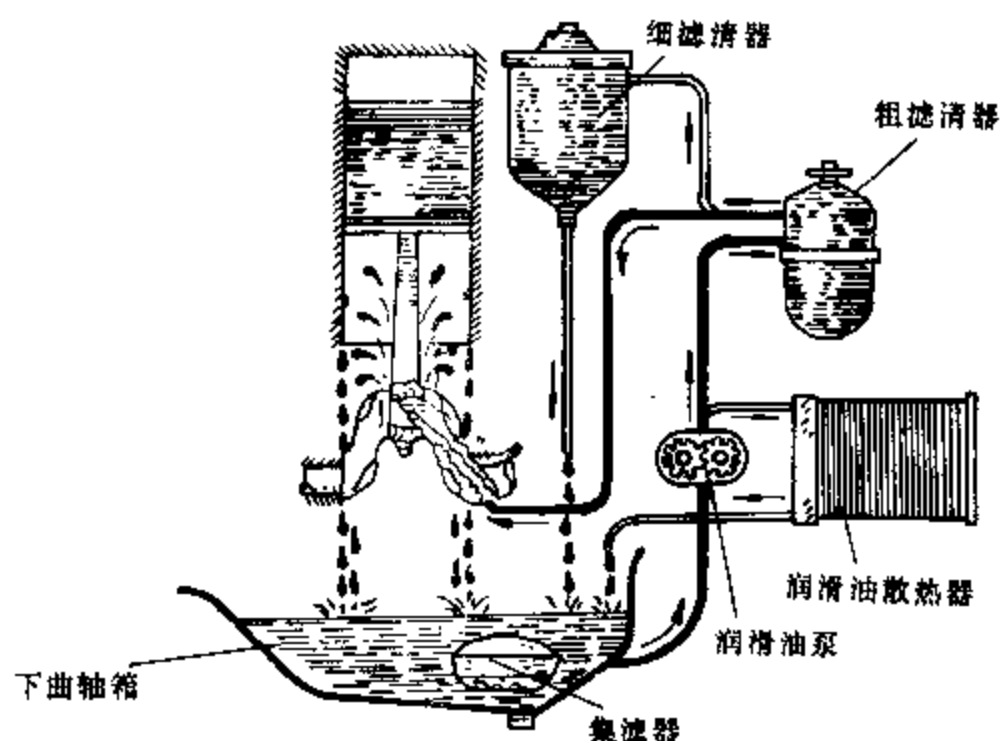


图 5-4-3 内燃机润滑系统

(4) 所处的环境复杂 内燃机润滑油是循环使用的,它长时间与空气中的氧以及多种能对氧化反应起催化作用的金属相接触。

## 2. 内燃机润滑油的主要质量要求及其与化学组成的关系

内燃机润滑油的质量要求很多,主要有以下 6 个方面

### (1) 粘 度

前已述及,要使摩擦件保持液体润滑,润滑油粘度的大小必须足以使它能在机件之间形成连续的油膜。假如润滑油的粘度太小,那就会导致油膜厚度太薄,从而加大机件的磨损,甚至烧坏;假如润滑油的粘度太大,则用于克服液体内摩擦所耗的能量就会太大,这也是不经济的。至于粘度以多大为宜,就要根据机械工作时的温度、负荷、转速等条件来确定。一般来说,负荷小、工作温度低,转动速度快的机械应选用粘度较小的润滑油,反之,则应选用粘度较大的润滑油。就内燃机润滑油而言,因其负荷较大、工作温度较高,所以常选用粘度较大的润滑油,其 100℃ 运动粘度约在 6~22mm<sup>2</sup>/s 之间,具体值随牌号不同而异。

润滑油的粘度取决于其馏分组成与化学组成。就馏分组成而言,润滑油的沸程越高,其粘度也越大,所以,当要求粘度较大时,往往要以较重的减压馏分甚至减压渣油作为原料。至于粘度与化学组成之间的关系已在第三章中述及,这就是当分子量相近时,具有环状结构的分子的粘度大于链状结构的,而且,分子中的环数越多,其粘度也就越大。

### (2) 粘温性质

内燃机在正常运转时,有些部位的温度可高达 300℃,而在起动时温度又比较低。在高寒地区的冬季,室外的气温甚至低到零下几十度。假如润滑油的粘度随温度的变化太大,也就是说在高温时太稀,不能保持必要厚度的油膜,这将使机器的磨损加大;而在低温时又太稠,这不仅造成起动困难,同时也会导致磨损。这就要求内燃机润滑油的粘度随温度的变化而变化得小,即具有较高的粘度指数。

烃类的粘-温性质取决于其分子结构,其关系已于第三章中讨论过。大体上说,烃类中除正构烷烃的粘-温性质最好外,带有少分支的长烷基侧链的少环烃类和分支程度不大的异构烷烃的粘-温性质也比较好,而多环短侧链的环状烃类的粘-温性质是很差的。

### (3) 抗氧化安定性

内燃机润滑油不仅使用的温度高,而且是循环使用,不断与含氧的气体接触,所以很容易因氧化而变质。因此,需要设法提高润滑油的氧化安定性,以延长其在内燃机中的使用寿命。

#### ① 烃类组成对氧化安定性的影响

关于烃类氧化的过氧化物自由基链反应机理及动力学特征已在本章第一节中讨论,此处只是结合内燃机润滑油的情况进一步加以阐述。

润滑油中烃类的氧化反应大体可分为两个方向:

#### i) 烷烃、环烷烃和带长侧链(C<sub>8</sub>以上)的芳香烃的氧化

其特点是烷基的氧化,大致的过程为:

烃→过氧化物→单官能团含氧化合物(醇、醛、酮、酸)→双官能团含氧化合物(羟基酸、酮酸等)→半交酯、酯类等→缩合产物。

#### ii) 无侧链或短侧链芳香烃的氧化,其特点是芳香基的氧化,大致过程为:

烃→过氧化物→酚类→胶质→沥青质

遵循这两个方向生成的氧化产物对机械都是有害的。生成的酸性物质对金属部件有腐蚀作用;产生的缩合产物和胶质会附着于金属表面,从而导致机件过热、磨损加剧;同时也会使润

滑油的粘度增大,损耗更多的功率。

研究表明,在高温条件下,润滑油所含的各类烃单独存在时,以烷烃最易氧化,环烷烃次之,芳香烃最不易氧化。而在混合条件下,其氧化的结果就与单体烃氧化有显著区别。表 5-4-5 所列数据即为一例。在该实验的条件下单独存在时,萘并未被氧化,十氢萘和从石油馏分中分离出来的饱和烃则很容易氧化。但是,当萘与饱和烃共同存在时情况却不一样。加入萘后,饱和烃的氧化受到明显抑制,其抑制的程度随加入萘的量的增加而增大,而同时萘却变得很容易被氧化,例如,加入 10% 的萘时,氧化掉的萘竟达 67%。究其原因,可以认为是饱和烃易于氧化生成过氧化物而促进萘的氧化,而萘的氧化产物酚类又能抑制饱和烃的氧化所致。

研究表明,润滑油中含有适量的少环芳香烃对氧化安定性是有利的,但不能过多。

表 5-4-5 石油饱和烃 \* 与萘的氧化

(氧化条件:150℃,0.3MPa,3h)

样 品	氧化后生成的酸性产物 m%	氧化后生成的胶状物 m%	总氧化产物 m%	萘被氧化的部分 m%
萘	0	0	0	—
十氢萘	24.0	8.2	32.2	—
石油饱和烃	45.3	7.0	52.3	—
石油饱和烃+1%萘	19.4	8.0	27.4	22.2
石油饱和烃+5%萘	11.4	9.3	20.7	42.4
石油饱和烃+10%萘	10.8	7.9	18.7	67.0

\* 石油饱和烃样品是从石油馏分中分离得到的。

## ② 含硫化合物对氧化安定性的影响

实践证明,含有一定量的硫会使润滑油更加安定。图 5-4-4 所示为大庆润滑油添加不同量的含硫化合物后,对其氧化安定性的影响。由图可见,在试验范围内,试样中的含硫量越高,其吸氧速度就越慢,也就是更趋安定。而图 5-4-5 表明,在各类含硫化合物中,硫醚类尤其是环硫醚类对润滑油氧化的抑制作用最为明显,而噻吩类则影响很小。对于硫醚类化合物对氧化的抑制,并不是它们本身在起作用,而是其氧化产物(如亚砷等)阻滞了氧化的链反应所致。

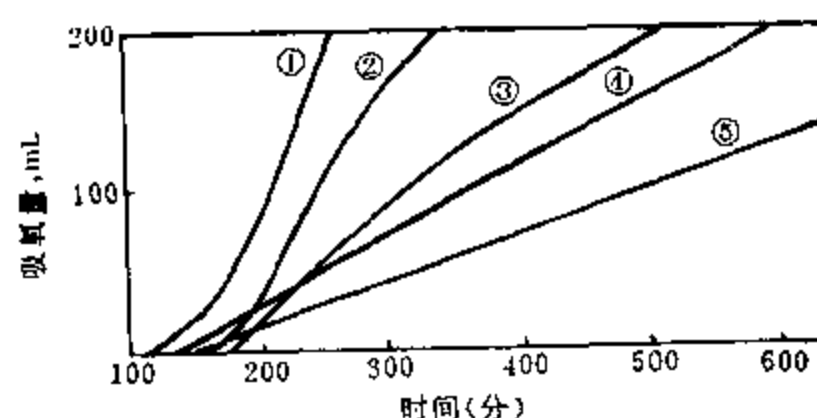


图 5-4-4 不同硫含量的大庆润滑油的氧化曲线

①—大庆油;②—含硫 0.05%;③—含硫 0.30%;  
④—含硫 0.40%;⑤—含硫 0.60%

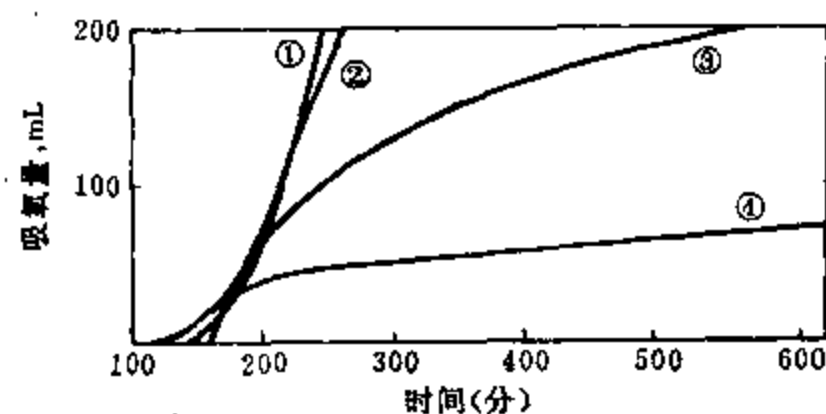


图 5-4-5 加入不同硫化物的大庆润滑油的氧化曲线

①—大庆油;②—加苯并噻吩;③—加十二烷基硫醚;  
④—加十三烷基硫杂环戊烷

## ③ 含氮化合物对氧化安定性的影响

研究表明,含氮化合物对润滑油的氧化是起促进作用的。图 5-4-6 所示是用旋转氧弹法测



得的含氮量对润滑油氧化安定性的影响。所谓旋转氧弹法即将润滑油试样置于密闭耐压容器(氧弹)中,充入 620kPa 压力的氧气,放入 150℃油浴中,使氧弹与水平面成 30°角,并以 100 转/分的速度轴向旋转,当压力从最高点下降 175kPa 时停止试验,以所历时间(分钟)作为氧化安定性的指标。这个时间越长表明油的氧化安定性越好。由图可以看出,碱性含氮化合物和非碱性含氮化合物的含量增多都会使润滑油的氧化安定性下降,而相比之下,碱性含氮化合物的影响更为显著。有的研究还发现,碱性含氮化合物中只有其氮原子未被取代基空间屏蔽的才能促进氧化作用。

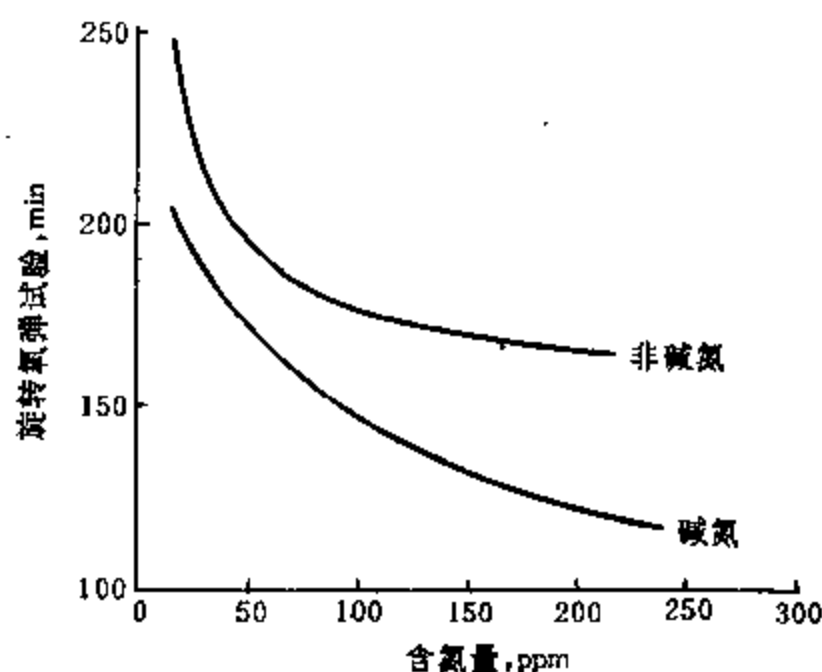


图 5-4-6 含氮量对 500SN 基础油氧化安定性的影响 (旋转氧弹法)

因此,为了改善润滑油的氧化安定性,必须通过精制把其中所含的氮尤其是碱性氮脱到相当低的水平。

总的来看,由于润滑油的烃类和非烃类组成对其氧化安定性的影响比较复杂,迄今还没有取得一致的比较成熟的看法。有的学者还用综合统计的方法研究这两者的关系。图 5-4-7 是 D. W. Murray 等根据实验归纳得出的,从此图可以看出,在润

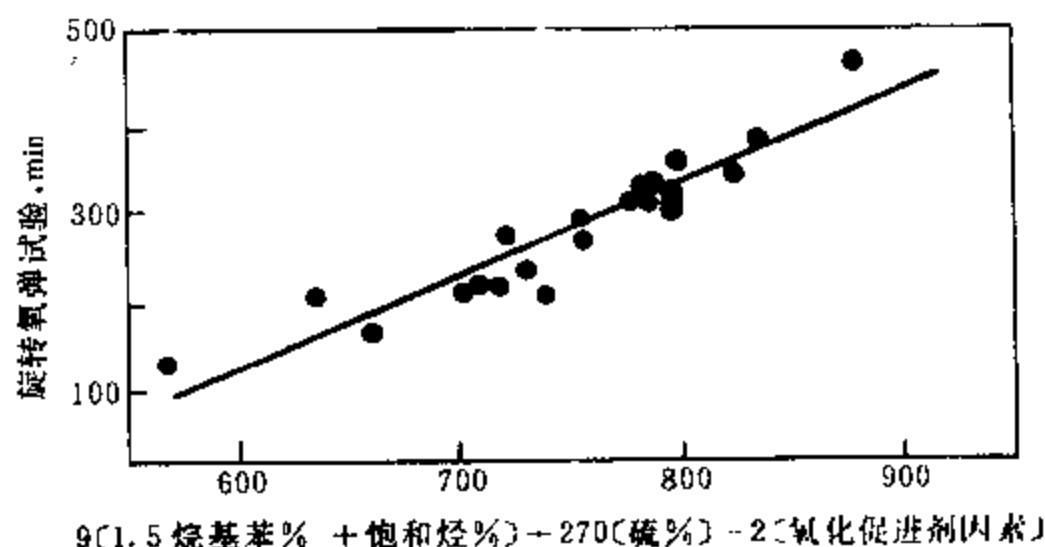


图 5-4-7 基础油化学组成对润滑油氧化安定性的影响 (旋转氧弹法)

滑油中,饱和烃和单环芳烃的含量高有利于改善其氧化安定性,同时,含有一定量的硫对烃类的氧化能起抑制作用。再者,根据我国生产的润滑油产品的大量分析数据也曾回归得到了下列关系式:

$$T = 221.99 - 40.15x + 0.0593y - 0.38z$$

式中  $T$  ——旋转氧弹法测定的氧化诱导期(分);

$x$  ——多环芳烃的含量(m%);

$y$  ——硫含量(ppm);

$z$  ——碱氮含量(ppm)。

此式也表明含有一定的硫对提高润滑油的氧化安定性有利,而多环芳烃和碱氮的含量高则对润滑油的氧化安定性不利。

尚须指出,实际上,单靠用精制手段来除去非理想组分的方法,还不能使其符合内燃机润滑油氧化安定性的要求,一般还需添加适量的抗氧抗腐添加剂。

#### (4) 清净分散性

内燃机润滑油在使用过程中的老化、衰败,虽然可以采取措加以一定程度的控制,但在那样苛刻的条件下,是不可能完全避免的。由于润滑油本身的氧化和缩合以及与燃料燃烧产物的相互作用,在内燃机中会产生各种沉积物。其沉积物可以分为三类,即:

① 积炭 它是高温分解的产物,为棕色到黑色的固态物质,其  $H/C$ (原子比)约为 0.7。它主要生成于活塞顶部、燃烧室壁、阀门等高温部位,会使金属部件磨损甚至烧蚀。

② 漆膜 它是氧化缩合的产物,为淡棕色到黑色的薄而坚固的膜,其  $H/C$ (原子比)约为 1.2。它主要生成于活塞环槽及活塞裙部等处,会使活塞环粘结及传热变差,导致密封不严及磨损增大。

③ 油泥 它是由水、润滑油及固态杂质等形成的乳状沉积物,为灰棕色到黑色的凝块。它主要沉积于曲轴箱及输油管等低温部位,会导致油路堵塞。

在内燃机的工作条件下,这些沉积物的生成原因是很复杂的,大体上可用图 5-4-8 及图 5-4-9 来表示。研究表明,柴油机活塞上的漆膜和积炭 90% 以上来源于润滑油的高温氧化,汽油机中的油泥则主要是由于在较低温度条件下燃料燃烧不完全而形成的。

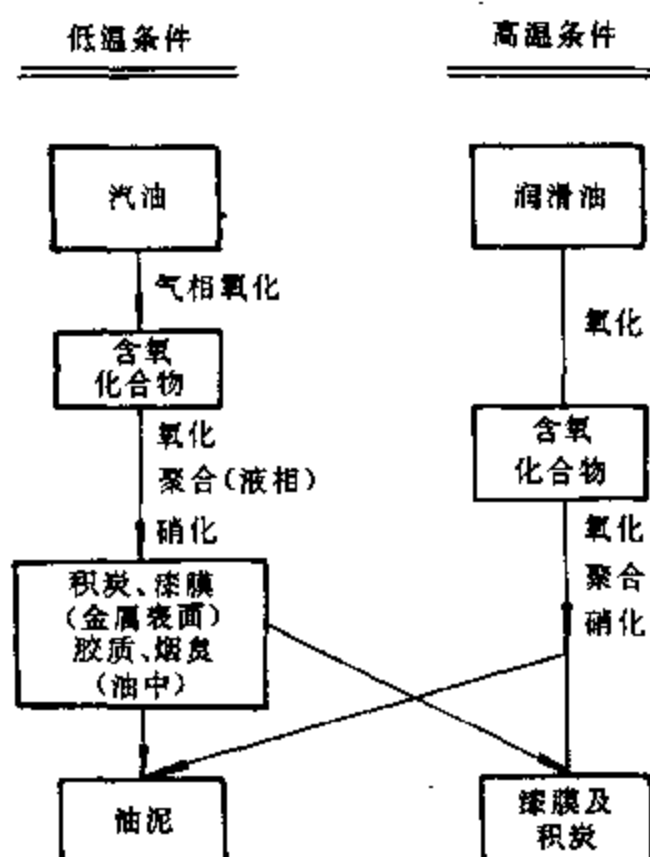


图 5-4-8 汽油机中沉积物生成过程示意图

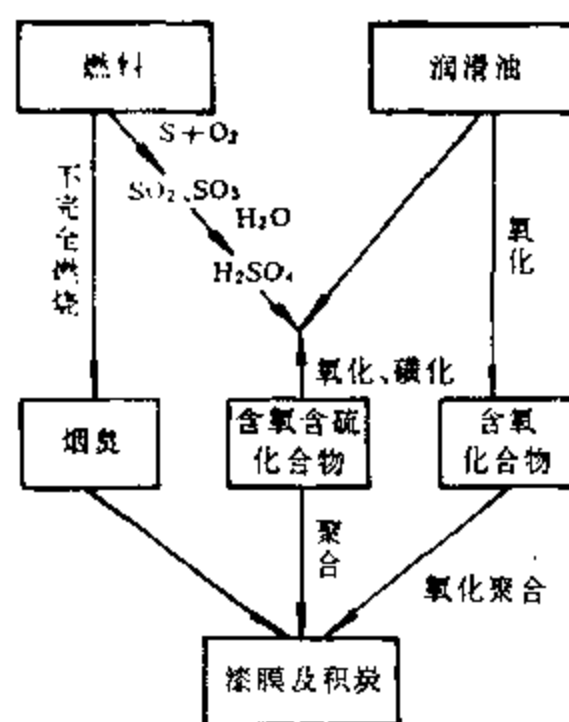


图 5-4-9 柴油机中沉积物生成过程示意图

为此,内燃机润滑油还要求具有把各类沉积物尽量从金属表面上洗涤下来并分散于润滑油中的功能。由于基础油本身并不具备这种功能,所以必须加入各种类型的清净分散添加剂。

#### (5) 低温流动性

由于内燃机在冬季的起动温度很低,润滑油如果没有良好的低温流动性,便不能正常地泵送,这样,运动部位不能形成正常的润滑状态,因而导致磨损。影响润滑油低温流动性的因素主要有两方面,一是在使用温度下因形成蜡结晶结构而丧失流动性;二是在使用温度下因粘度大、流动太慢而造成润滑油泵抽空或供油不足。

从化学组成来看,前已述及,各种烃类中正构烷烃的熔点最高,易于凝固,这对于低温性能是不利的,此外,多环烃类的低温粘度一般较大,所以从低温流动性角度来看,它也不是理想组分。

#### (6) 抗磨性

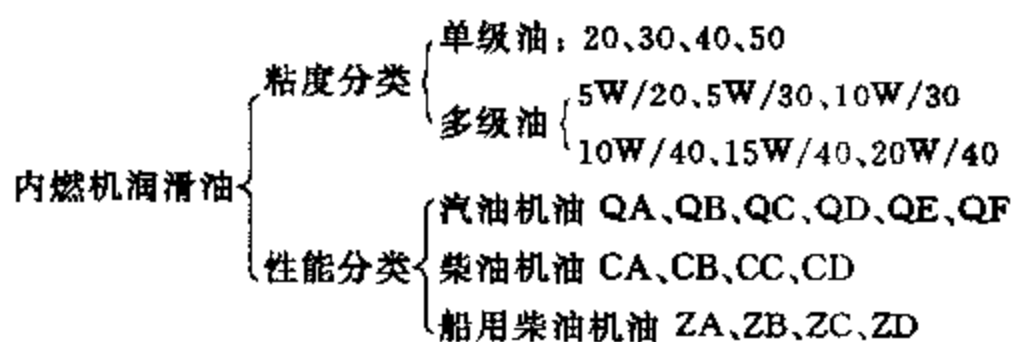
由于在气缸壁上油膜很难维持,所以,气缸壁与活塞之间经常处于边界润滑或混合润滑状

态,同时,在主轴承和连杆轴承上的负荷也比较大,这就要求内燃机润滑油具有良好的抗磨性能。各种烃类的抗磨性能虽有差别,但都还不能满足要求,这就需要加入具有抗磨作用的添加剂来改善这方面的性能。此问题将在关于齿轮油及添加剂的章节中进一步讨论。

综上所述,内燃机润滑油的各种质量要求中,除清净分散性和抗磨性是靠加入相应的添加剂来改善外,主要还是取决于基础油的化学组成结构以及馏分组成。就粘度而言,其大小既与润滑油原料馏分的轻重有关,又与其化学结构有关,一般说来,环状烃的粘度比链状烃的大。至于粘-温性质,则以正构烷烃的为最好,少环长侧链的环状烃及少分支的异构烷烃的也比较好,而以多环短侧链结构的烃类的为最差。而抗氧化安定性的情况比较复杂,据研究,内燃机油中饱和烃和单环芳烃含量有利于改善其抗氧化安定性,而多环芳烃含量高则是不利的;同时,非烃的含量也有较大的影响,一般认为,一定量的含硫化合物可以对氧化起抑制作用,而即使很少量的含氮化合物也会促进烃类的氧化。再者,影响润滑油低温性能的,当然主要是其中的正构烷烃和其他高熔点烃类的含量。这样看来,对于内燃机润滑油,其理想的组分是少环长侧链的烃类以及少分支的异构烷烃,而多环短侧链烃类和正构烷烃则是非理想组分,应该用脱蜡和精制等方法将它们除去。至于非烃化合物,一般来说是非理想组分,但少量的含硫化合物有时能对氧化反应起抑制作用。

### 3. 内燃机润滑油的分类

我国内燃机润滑油的分类,采用了国际上通用的 SAE(Society of Automotive Engineers, 美国汽车工程师学会)粘度分类和 API 的性能分类。我国目前已工业生产的有下列各类别和牌号:



汽油机润滑油中还有二冲程汽油机润滑油。柴油机润滑油中还有铁路机车柴油机润滑油。此外,还有航空发动机润滑油,包括喷气式发动机油和活塞式发动机润滑油。

性能分类的代号中,第一个字母 Q 为汉语拼音字母的汽油机油字头,与 API 分类的 S 相对应;C 为汉语拼音字母的柴油机油字头,与 API 分类的 C 相对应。第二个字母表示质量水平,其质量要求按照 A、B、C、D、E、F、G 的顺序依次提高。表 5-4-6 及表 5-4-7 所列为各类汽油机油和柴油机油的特性和使用场合,表中代号第一个字母 E 表示属于润滑剂(L 类)中的 E 组(内燃机油)。内燃机油的粘度见表 5-4-8。表中从 0W 号到 60 号共 11 个粘度等级的油称为单级油,其中有 W 者表示冬用,无 W 者表示夏用或非寒区用。而多级油(Multigrade oil)是指 100℃粘度是在某一非 W 粘度等级范围内,而同时其低温粘度和边界泵送温度又能满足某一 W 粘度等级的指标。多级油是由较低粘度的基础油添加粘度添加剂稠化后制成的,也称稠化机油(Thickened oil)。多级油的粘-温性质显著优于单级油,它的使用不受地区和季节的限制,冬、夏季和南、北地域通用,同时还可以节约燃料。

实际的内燃机润滑油牌号既表示其粘度等级又反映出其质量水平,如 L-EQC30、L-ECC40 以及多级油 L-EQD 5W/30、L-ECD 20W/40 等。近年来,又开发了一类既可用于汽油

机又可用于柴油机的通用内燃机油(如 QC/CC、QF/CD 等),其使用更加方便。

表 5-4-6 汽油机油详细分类

代 号	特 性 和 使 用 场 合
EQB	用于缓和条件下工作的货车或客车和其他的汽油机,具有一定的清净性、分散性和抗氧化抗腐蚀性
EQC	用于中等条件下工作的货车或客车和其他的汽油机,也可用于国外要求使用 SAEJ 183SC 级油的汽油机。具有较好的清净性、分散性、抗氧化抗腐蚀和防锈性
EQD	用于较苛刻条件下工作的货车或客车和某些轿车的汽油机,并能满足装有曲轴箱强制换气装置的汽油机油要求,以及国外要求使用 SAEJ 183SD 和 SC 级油的汽油机,比 EQC 级油具有更好的性能
EQE	用于苛刻条件下工作的轿车和某些货车的汽油机,并能满足装有尾气转化装置的汽油机以及类似国外使用 SAEJ 183SE、SD 和 SC 级油的汽油机。比 EQD 级油具有更好的性能
EQF	用于更苛刻条件下工作的轿车和某些货车的汽油机,也可用于国外要求使用 SAEJ 183SF、SE、SD 和 SC 级油的汽油机。比 EQE 级油具有更好的性能

表 5-4-7 柴油机油详细分类

代 号	特 性 和 使 用 场 合
ECA	用于缓和至中等负荷条件下工作的轻负荷柴油机,要求具有高温清净性和抗氧化抗腐蚀性
ECB	用于缓和至中等负荷条件下工作的使用含硫燃料的轻负荷柴油机,要求具有高温清净性和抗氧化抗腐蚀性及一定的酸中和能力
ECC	用于中等负荷条件下工作的低增压的柴油机和在工作条件苛刻(或热负荷高)的非增压的高速柴油机以及国外要求使用 SAEJ 183CC 级油的柴油机。具有好的高温清净性,抗氧化抗腐蚀性和抗磨性
ECD	用于高速高负荷条件下工作的增压柴油机,以及国外要求使用 SAEJ 183CD 级油的柴油机。具有好的高温清净性,抗氧化抗腐蚀性和抗磨性

表 5-4-8 内燃机润滑油的粘度分类(SAE J300APR 91)

分 类	最低温粘度		泵送极限最高温度 ℃	100℃运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	
	温度,℃	粘度, mPa·s		不小于	不大于
0W	-30	3250	-35	3.5	—
5W	-25	3500	-30	3.8	—
10W	-20	3500	-25	4.1	—
15W	-15	3500	-20	5.6	—
20W	-10	4500	-15	5.6	—
25W	-5	6000	-10	9.3	—
20	—	—	—	5.6	9.3
30	—	—	—	9.3	12.5
40	—	—	—	12.5	16.3
50	—	—	—	16.3	21.9
60	—	—	—	21.9	26.1

我国部分汽油机油及柴油机油的质量指标见附录。

内燃机润滑油的产品开发是有严格规定的程序的。除要符合产品标准中规定的各项理化指标外,还必须在标准的发动机台架上按规定的程序进行试验。通过台架试验后,往往还要进行长距离的实地行车试验,才能评定其质量是否达到要求。每类润滑油都有特定的评定方法和指标体系,柴油机油的要求比汽油机油的要求更为苛刻。

### 三、齿轮油

齿轮传动是机械传动中最主要的一种方式。由于它具有传动比恒定、传递动力准确可靠、传递功率较高等特点,因而在汽车、拖拉机、机床和轧钢机等机械设备中已得到广泛应用。齿轮油(Gear oil)是专用于齿轮传动装置的润滑油。

#### 1. 齿轮油的工作条件

齿轮之间的接触面积很小,基本是线接触,而在运动过程中既有滚动摩擦,又有滑动摩擦,这样,齿轮油的工作条件就与其它润滑油的有很大差别,其主要特点是:

(1) 由于齿轮间接触面积小,所以,这部分承受的压力很大,一些载重机械的减速器齿轮的齿面压力达  $400\sim 1000\text{MPa}$ 。双曲线齿轮的使用条件更为苛刻,负荷更重,其接触部位的压力可高达  $1000\sim 3000\text{MPa}$ 。

(2) 齿轮在运行中,相对速度变化大,润滑油极易从齿间被挤压出来,容易引起齿面的擦伤和磨损。

这些特点使齿轮的润滑处于边界润滑和弹性流体动压润滑状态。

#### 2. 齿轮油的主要性能

与内燃机油相同,齿轮油也要求有适当的粘度、良好的粘温性质、抗氧化安定性和防腐性等。尤其突出的要求是,具有良好的抗磨损、耐负荷的性能,也就是要有较高的承载能力。

测定润滑油承载能力需借助摩擦磨损试验机,此种试验机的类型甚多,各有其用途。此处只介绍其中的一种,即四球试验机。如图 5-4-10 所示,它的摩擦件是由四个  $\varnothing 12.7\text{mm}$  的铬钢球组成。上球用卡头卡住,由电动机带动旋转,转数为 1420 转/分,下面三个球固定在球盒中,浸以试油,并有加载装置,在规定的负荷下使上球和下球压紧。试验时,不断加大负荷( $P$ ),并用显微镜测定球上因磨损形成的磨痕直径( $D_H$ )的大小,可得如图 5-4-11 所示的双对数坐标曲线。曲线上的第一个转折点 B 表明油膜开始破裂,钢球之间开始卡咬,此时  $P_B$  叫做最大无卡咬负荷,也称为临界负荷。BC 间,由于部分卡咬而磨损急剧增加。CD 间的磨损增加率虽比 BC 间的小,但其磨痕直径仍在逐步增大。D 为烧结点,即达到因烧结而焊死或磨痕直径为  $4\text{mm}$  时的情况, $P_D$  称为烧结负荷。

除上述摩擦件之间属于点接触的四球试验机外,还有属于线接触的梯姆肯试验机(Timken machine)等。此外,若要开发新的齿轮油品种,还需要通过专用的齿轮油台架试验机的评定。各种烃类的抗磨性能是不一样的。研究表明:

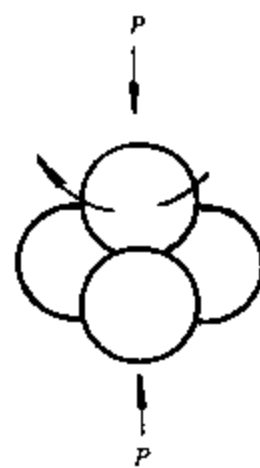


图 5-4-10 四球摩擦件示意图

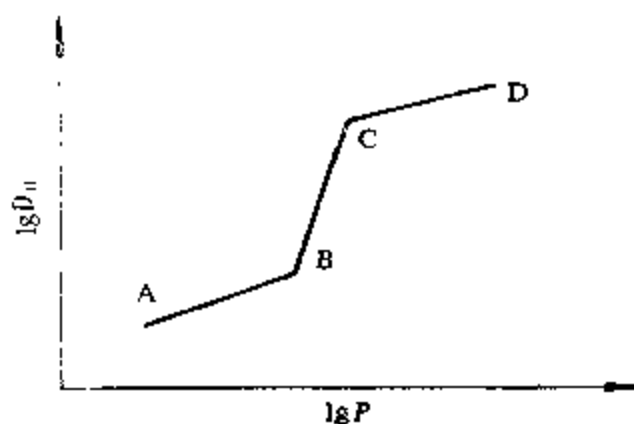


图 5-4-11 四球机试验曲线  
(磨痕直径  $D_H$  —— 负荷  $P$ )

- (1) 各族烃类中,芳烃的抗磨性能最好;
- (2) 分子中含有不饱和键可显著改善其抗磨性能;
- (3) 就烷烃而言,其分子中碳数越多则抗磨性能越好。

但是,总的来看,烃类的抗磨性能都不能满足齿轮油承载能力的要求,所以必须加入相应的抗磨添加剂。

### 3. 齿轮油的分类

我国的齿轮油分为工业齿轮油及车辆齿轮油两大类。工业齿轮油又按使用场合的不同,分为工业闭式齿轮油和工业开式齿轮油。就粘度而言,它们都是按 40℃ 运动粘度的中心值分为 N68、N100、N150、N220、N320、N460 和 N680 等 7 个等级。按其质量的要求,工业闭式齿轮油分为 CKB、CKC、CKD、CKE、CKS、CKT 6 个等级,工业开式齿轮油分为 CKH、CKJ、CKM 3 个等级。

车辆齿轮油按其使用条件的苛刻程度分为普通车辆齿轮油(代号 CLC)、中负荷车辆齿轮油(代号 CLD)和重负荷车辆齿轮油(代号 CLE)这 3 种,它们的质量档次分别相当于 API 制订的 GL-3、GL-4、GL-5。车辆齿轮油按 210F 赛式通用粘度秒的大约值,分为 70W、75W、80W、85W、90、140、250 等 7 个粘度等级,详见表 5-4-9。近年来,标号为 80W/90、85W/90 等多级齿轮油应用日广,它们同时具有良好的低温起动性和高温润滑性。

我国部分车辆齿轮油的质量标准见附录。

表 5-4-9 车辆齿轮油的粘度分类

分 类	达到 150Pa·s 的最高温度,℃	100℃ 运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	
		最 低	最 高
70W	-55	4.1	—
75W	-40	4.1	—
80W	-26	7.0	—
85W	-12	11.0	—
90	—	13.5	24.0
140	—	24.0	41.0
250	—	41.0	—

## 四、电器绝缘油

电器绝缘油(Electrical insulating oil)的品种有变压器油、电缆油、电容器油和油开关油等,其中变压器油占 95% 以上。

1. 电器绝缘油的功能并不是起润滑作用,所以,对其性能的要求与一般润滑油有很大差别。其主要的性能要求如下:

(1) 电气性能 电器绝缘油的电气性能要求,主要有绝缘击穿电压及介质损失角正切值这两项。我国目前有 6、35、220/110、330 及 500kV 这 5 种输电电压系统,这就需要有击穿电压大于上述各种电压的变压器油。介质损失角正切值  $\tan\delta$  的含义已在第三章第七节中提及,它的数值是表明在交变电场作用下在介质中电能损失的大小。一般要求变压器油的介质损失角正切值(90℃)不大于 0.005。

(2) 粘度 变压器是靠变压器油的循环流动来散热的,粘度过大会影响油的循环而导致变压器超温而不能正常工作。所以,一般要求在保证闪点不过低的条件下,粘度尽量低些,同时还要有较好的粘-温特性。

(3) 抗氧化安定性 变压器油等电器绝缘油的工作温度并不高,大体在  $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。但变压器油一般要求使用 10 年甚至 15 年以上。这样长期与空气、铜和铁等金属接触,假如油的抗氧化安定性不好,就会生成酸类、缩聚物和水等,从而导致油的电气性能变坏以及设备腐蚀等弊病。

(4) 析气性 电器绝缘油的析气性,是指它在高压电场下发生化学变化而析出气体的性能。这是由于在高电场强度下,会出现瞬间放电和边缘放电,从而使油品发生脱氢反应。所生成的氢气若不能被油品本身吸收,则会形成气泡,如析出气体过多,会使电器设备内压力增大,甚至引起爆炸和燃烧。

## 2. 化学组成与电器绝缘油性能的关系

(1) 烷烃 烷烃的电气性能较好,抗氧化安定性较差,其析气性在烃类中是最差的,在强电场作用下容易发生脱氢反应。

(2) 环烷烃 环烷烃的电气性能和抗氧化安定性与烷烃的差不多,其凝点一般较低,是电器绝缘油的较理想组分,因此,常选用环烷基原油作为生产电器绝缘油的原料。

(3) 芳香烃 单环芳烃的电气性能较好,吸氢能力也较强,但其抗氧化安定性差,特别是带环烷环的单环芳烃最差。双环芳烃的抗氧化安定性比单环的好一些。多环芳烃虽是天然的抗氧化剂,但它氧化后生成的沉淀会使油品颜色变深,同时它的介质损失角正切值比单、双环芳烃的大得多,而吸氢能力则比单、双环芳烃的低。因此,多环芳烃在电器绝缘油中属于非理想组分,应尽量除去。

(4) 非烃化合物 含氮化合物容易促进氧化而产生沉淀和导致颜色变深。少量的含硫化合物对油品的抗氧化安定性有利,但含硫量不应大于  $0.25\%$ ,否则,会引起设备腐蚀。酸性含氧化合物也是有腐蚀性的,而中性含氧化合物则影响不大。胶质氧化后易生成沉淀,导致介质损失角正切值剧增及散热困难等。

综上所述,电器绝缘油的理想组分是环烷烃,其次是烷烃,同时也要有适量的单环和双环芳烃。而多环芳烃、含氮化合物、酸性含氧化合物和胶质则是非理想组分,应予脱除。

## 3. 电器绝缘油的品种

我国电器绝缘油中列入国家产品标准的有以下品种:

(1) 变压器油 按凝点分为 DB-10、DB-25、及 DB-45 这 3 个牌号,其凝点分别不高于  $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $-25^{\circ}\text{C}$  及  $-45^{\circ}\text{C}$ 。它们的介质损失角正切值( $90^{\circ}\text{C}$ )都不大于 0.005,击穿电压均不小于 35kV。

(2) 电容器油 因所用的原料不同而分为 2 个牌号。1 号电容器油从低凝环烷基原油制得,2 号电容器油则是从石蜡基或中间基原油制得。两者质量基本接近。

(3) 电缆油 目前只有 110kV 电缆油一种,该油系从低凝环烷基原油制取。

我国变压器油的质量标准见附录。

## 五、液压油

在液压系统中,液压油(Hydraulic transmission oil)是根据巴斯噶尔原理传递液体静压能的介质,可用以操纵各种机械。由于液压传动具有结构紧凑、反应灵敏、易于实现自动化等优

点,所以在机床、冶金、汽车、船舶、建筑、石油化工及航空航天等行业得到广泛的应用。

### 1. 液压油的主要性能

液压油在系统中的主要作用除了传递静压能外,同时它还具有润滑、冷却、防锈、减震等作用,以保证液压系统在不同的环境和工作条件下长期、有效地工作。为此,液压油除象一般润滑油一样要求有合适的粘度、良好的粘-温性质、抗氧化安定性等之外,还有如下一些特殊的要求:

(1) 抗磨性 液压系统中各种摩擦元件经常处于边界润滑状态,所以,往往需要加入抗磨添加剂以便在摩擦副中形成边界润滑膜。

(2) 抗乳化性 在液压元件的搅动下,如有水存在时很易形成乳状液,这样便会增大机件腐蚀和磨损。

(3) 抗泡沫性 液压油在循环时,溶于油中的空气量会不断增加,从而导致气泡的生成。这样便会影响液压机构传递能量的稳定性和效率。因此,要求液压油具有良好的空气释放能力和消泡能力。

(4) 抗剪切安定性 液压油在高压、高速使用条件下,通过泵、阀件、微孔等元件,要经受很高剪切速率的剪切作用,这就要求添加增粘剂的液压油具有良好的抗剪切安定性,以免因粘度降低过多而造成磨损。

(5) 对密封材料的适应性 液压系统一般以橡胶为密封件,所以,要求液压油不侵蚀橡胶,不使其过份溶胀,也不允许使其收缩或硬化,以免降低其密封性能。以石油为原料制成的液压油中芳烃含量越高,对橡胶的侵蚀越厉害。

### 2. 液压油的分类

我国参照国际标准,制定了液压油 GB7631-87 标准,分为矿油型和合成烃型、耐燃型、制动液(刹车液)、航空液压油、舰船武器用液压油及液力传动油这 6 类。同时以 40℃ 运动粘度的中心值为粘度牌号,共分为 N10、N15、N22、N32、N46、N68、N100、N150 等 8 个粘度等级。

## 第五节 润 滑 脂

润滑脂是一种在常温下呈油膏状(半固体)的塑性润滑剂。它的作用主要是润滑、保护和密封。绝大多数润滑脂用于润滑,称为减摩润滑脂。减摩润滑脂主要起降低摩擦防止磨损的作用,同时还兼起防止金属腐蚀的保护作用及密封防尘作用。有一些润滑脂主要用来防止金属生锈或腐蚀,称为保护润滑脂。另有少数润滑脂专作密封用,称为密封润滑脂。

在常温和静止状态时,它好象固体,能保持自己的形状而不流动,能粘附在金属表面而不滑落。在较高的温度或受到超过一定限度的外力时,它又象流体一样能流动。这样,当润滑脂在机械中受到运动部件的剪切作用时,它能够流动并进行润滑,从而减少运动表面间的摩擦和磨损。当剪切作用停止后,润滑脂又能恢复一定的稠度而不流失。润滑脂的这种特殊的流动性,决定它可以在不适于用润滑油的部位进行润滑。此外,由于它是半固体状物质,其密封作用和保护作用都比润滑油的好,但其冷却散热性能不如润滑油的。

润滑脂的产量虽仅为润滑油的 1/20 左右,但用途很广,品种也达数百种之多。

### 一、润滑脂的组成

润滑脂是由基础油、稠化剂和添加物(含添加剂和填料)所组成。基础油是液体润滑剂,常



用的是矿物油,也有的用合成油。稠化剂是一些有稠化作用的固体物质,常用的是脂肪酸金属皂,称为皂基稠化剂。此外,还有的润滑脂使用非皂基稠化剂。

润滑脂的性能由其组成和结构所决定。有些性能决定于基础油,有些性能决定于稠化剂,还有许多性能由基础油和稠化剂共同决定。总之,润滑脂的组成对其结构和性能影响很大。

### 1. 基础油

基础油是润滑脂中不可缺少的液相组分,也是含量最多的组分。在大多数润滑脂中,基础油含量约占 70~90%,也有少数润滑脂中基础油含量高达 95%。

润滑脂是具有结构骨架的两相分散体系,基础油是这种分散体系的分散介质。基础油虽为流体,它被保持在稠化剂所形成的结构骨架里,以致失去流动性,从而使整个体系在常温下呈半固体状态。

基础油对润滑脂的性能有重要影响。对制备润滑脂来讲,基础油最重要的性质是粘度、热安定性、氧化安定性、蒸发性和润滑能力。

基础油的粘度不仅影响润滑脂的稠度,而且还影响润滑脂的稳定性。如果基础油粘度太小,会导致润滑脂不够稳定,容易分油。基础油的粘度增大会减少润滑脂的蒸发损失、避免分油、改善润滑脂的粘附性,但对润滑脂的低温性质不利。

润滑脂的性质,在很大程度上受基础油的低温粘度、倾点和粘-温性能的影响,因而,低温或宽温用的润滑脂要求用低温粘度小、倾点低和粘-温性质好的基础油。而润滑脂的高温性能,则受到基础油的抗氧化安定性、热安定性和蒸发性的影响。因此,制备高温用的润滑脂不仅要求用能耐高温的稠化剂,而且还要求用热安定性和抗氧化安定性好、蒸发性小的基础油。

矿物油即石油润滑油,是润滑脂生产中使用最广、用量最多、而且价格最低的基础油。不同来源的矿物油由于化学组成的差异,对稠化剂在油中的稠化能力及对润滑脂产品的性能都有不同的影响。所以,往往需要从基础油和稠化剂的配伍性角度来选择适当的基础油。在润滑脂中有的只用一种基础油,也有将几种基础油调合使用的。

除矿物油外,对于一些有特殊要求的润滑脂,还常用合成油作为基础油,所用的合成油有聚 $\alpha$ -烯烃、酯类油、硅油、含氟油、醚型油等。这些合成油各有其特殊的优良的性能,其中用得最多的是酯类油。作为润滑脂基础油,常用的是双酯[如癸二酸二(2-乙基己)酯等]和新戊基多元醇酯。它们的粘-温性质好、凝点低,与粘度相近的矿物油相比,它们的蒸发性较低、闪点较高,可用以制备高低温用润滑脂。

### 2. 稠化剂

稠化剂是润滑脂中不可缺少的固体组分,其含量占润滑脂的 10~30%。稠化剂在基础油中分散后形成结构骨架,基础油被吸附、固定在骨架之中,从而形成塑性的半固体分散体系即润滑脂。稠化剂粒子或纤维是润滑脂体系的分散相,基础油则为体系的分散介质。作为润滑脂稠化剂的物质,须满足以下基本要求:在基础油中能够相对均匀地分散并达到适当的分散程度,能保持很细的粒度,在长时间内不互相聚集成大颗粒;表面亲油,能与基础油形成稳定的分散体系;具有一定的稳定性,在润滑脂使用条件下不因受热而熔化或发生化学变化而变质;本身不腐蚀、磨损金属,一旦变质后其产物也不腐蚀、磨损金属。

现用的稠化剂有四大类,即皂基、烃基、有机和无机稠化剂。所用的稠化剂不同,润滑脂的基本性能也不相同。现分述如下:

#### (1) 皂基稠化剂——金属皂类

皂基稠化剂是高级脂肪酸的各种金属盐类即金属皂类。金属皂的分子一端是极性的、被金

属原子置换了氢原子的羧基,简称羧基端,另一端是非极性的烃基端。在适当的条件下,金属皂分子在基础油中能借助于羧基端的离子力和烃基端的分子力(范德华力)的相互吸引而聚结成皂纤维,见图 5-5-1。皂分子的羧基端相互吸引而处在纤维的内部,烃基端则指向纤维的表面,因而使纤维的表面具有亲油性。皂纤维靠分子力和离子力互相吸引(主要靠分子力)而形成交错的网格骨架,使油固定在结构骨架的空隙中、吸附在皂纤维的表面和渗入皂纤维的内部,从而形成润滑脂。

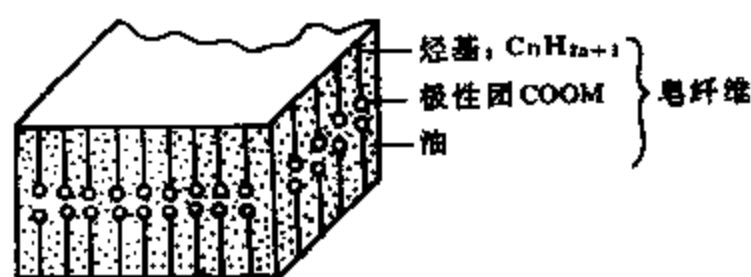


图 5-5-1 润滑脂皂纤维示意图

单一的金属皂有锂皂、钠皂、钡皂、钙皂、铝皂和锌皂等,它们各有其不同的特性和用途。其中锂皂、钡皂制成的润滑脂属于多用途的润滑脂。钡皂的稠化能力较强,与基础油的配伍性较好。锂基脂能用于  $120^{\circ}\text{C}$  的高温,具有良好的减摩性质和抗水性。钙皂是我国目前用得最多的润滑脂稠化剂,其原料来源广、成本低,制成的润滑脂抗水性好、润滑性好,但滴点较低(在  $100^{\circ}\text{C}$  以下)。铝皂作稠化剂制成的润滑脂具有透明光滑的外观,抗水性很强,但滴点低,只适用于工作温度在  $70^{\circ}\text{C}$  以下的部位。钠皂的滴点较高,达  $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ ,但是其抗水性差,不宜在有水和潮湿的环境下工作,因此其用量逐年减少。

用 2 种或 3 种不同金属皂作稠化剂的润滑脂称为混合皂基润滑脂,例如钡-铝基润滑脂、钙-钠基润滑脂等。当 2 种或 3 种稠化剂的混合比例适宜,则有可能发挥各自的优点而弥补各自的缺点,使该润滑脂性能优于相应的单一金属皂基润滑脂的性能。

此外,还有一类复合皂基润滑脂,在这种润滑脂中,皂的晶体或纤维是由普通皂和复合剂(如短链有机酸的金属盐或无机盐)共结晶形成的。由于复合,润滑脂的性能会有明显改变,其滴点显著增高。这一类润滑脂中,有复合钙基脂、复合铝基脂和复合锂基脂等,它们都具有良好的高低温性质,滴点可达  $250^{\circ}\text{C}$  以上。

## (2) 烃类稠化剂

烃类稠化剂主要是微晶蜡、石蜡和石油脂。微晶蜡是制取烃基润滑脂的良好原料,制成的润滑脂不易分油。石蜡与润滑油制成的润滑脂较易分油,因此一般不单独用石蜡作稠化剂,而需加入一定量的微晶蜡,以解决蜡与油分层问题。石油脂是黄色至褐色的软膏,它是微晶蜡、石蜡和高粘度润滑油的混合物,系生产微晶蜡时的副产物,也可用作稠化剂。

固态烃在温度高时能溶于润滑油中,在低温时能形成晶体而析出,析出的蜡晶体也能形成结构骨架,将润滑油包在其中而使其失去流动性,从而形成润滑脂。

## (3) 有机稠化剂

有机稠化剂系指金属皂和固态烃以外的有稠化作用的有机物,包括芳基脲、酰胺(如 N-烃基对苯二甲酸单酰胺的金属盐等)、酞菁(如酞菁铜等)、阴丹士林、氟碳化合物(如聚四氟乙烯等)等。它们大多是一些带芳香环的热安定性好的化合物。有机稠化剂在一定条件下,也能在基础油中形成结构骨架,从而制成润滑脂。

这些有机稠化剂的稠化能力的大小顺序(以  $20^{\circ}\text{C}$  运动粘度为  $229\text{mm}^2/\text{s}$  的甲基硅油为基础油)如下:

酞钠 > 酞钠锂 > 芳基脲 > 酞菁铜 > 阴丹士林

## (4) 无机稠化剂

无机稠化剂常用的有膨润土、硅胶和炭黑。

膨润土系以蒙脱石(也称为微晶高岭石)为主要成分的粘土岩——蒙脱石粘土岩。它的化学组分主要是二氧化硅、三氧化二铝和水,其中氧化镁和氧化铁的含量有时也较高,此外尚有钙、钠、钾等。用大量季铵阳离子与膨润土表面的无机离子进行交换后,使其表面覆盖上一层有机层,从而使表面具有亲油性。亲油的膨润土稠化剂能与矿物油或合成润滑油制成润滑脂,这类润滑脂具有较好的高温性、抗水性和胶体安定性。

炭黑是有机物经不完全燃烧或热分解的黑色粉状产物,它的主要成分是碳。炭黑是由 9~600nm 大小的粒子组成的,大多数炭黑粒子呈球形,粒子的大小在胶体的范围内。炭黑用作稠化剂时,其稠化能力和分散程度与颗粒结构有关。炭黑的粒子越小,比表面积越大,其稠化能力也越大,所制得润滑脂的安定性也越好。炭黑制成的润滑脂的耐热性较好,稠度随温度变化较小,抗水性好,抗氧化安定性优良。

硅胶的细粉(粒度小于  $1\mu\text{m}$ )也能用作稠化剂。硅胶本身不会熔化,所以,制得的润滑脂能耐较高的温度,但其表面亲水,需进行表面处理以使其转化为亲油。硅胶润滑脂的机械安定性及热安定性均较差。

除基础油和稠化剂外,润滑脂中还常根据需要加入不同的添加剂以改进其各种使用性能。润滑脂的添加剂的品种与润滑油添加剂相似,详见第六章。此外,润滑脂中还往往加入一些无机固体物质作为填料,常用的填料有石墨、二硫化铝、氮化硼、氧化锌、二氧化钛、硫酸钡及硅酸盐等。大部分填料本身可作固体润滑剂用,加入润滑脂中可提高润滑脂的润滑能力,同时可使润滑脂增稠,使之不易流失,还可增强密封性、防护性和提高热安定性。

## 二、润滑脂的结构

用不同类型稠化剂制成的润滑脂的结构是有所不同的,此处仅简述皂基润滑脂的结构。

近几年来,由于电子显微镜和 X 射线衍射等技术的使用,已证明在润滑脂中有皂纤维(又称皂晶体或皂胶束)的存在,而且它们还组成不同大小和形状的网状结构骨架。因此,对皂基润滑脂的结构,公认是胶体分散体系,体系的分散介质是润滑油,分散相为稠化剂皂纤维。由皂纤维形成的网状结构骨架,将润滑油保持在其中,从而形成半固体状的润滑脂。

如图 5-5-1 所示,皂纤维是皂分子平行排列的聚结体,其中的皂分子是以羧基对羧基相衔接的,其烃基指向皂纤维之外侧。各种皂类所形成皂纤维的大小和形状是不一样的,有的呈带状,有的呈针状、绳状、也有呈片状的。皂纤维的尺寸大小差别很大,如表 5-5-1 所示,长的可达  $100\mu\text{m}$ ,短的甚至小于  $1\mu\text{m}$ ,其直径范围为  $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 。

表 5-5-1 皂纤维的平均尺寸

皂纤维	直径, $\mu\text{m}$	长度, $\mu\text{m}$
长纤维钠皂	1	100
复合钠皂	1	100
中纤维锂皂	0.25	25
短纤维锂皂	0.2	2~2.5
短纤维钠皂	0.15	1.5
复合钙皂	0.1	1.5
钙皂	0.1	1
铝皂	0.1	<1

皂纤维之间由于接触情况的不同,会依仗离子力或分子力的作用面形成结构骨架。皂纤维的大小、形状和数目,皂纤维本身的强度以及皂纤维接触点的强度都影响所形成的润滑脂结构骨架的强度。

至于基础油在润滑脂中则以三种不同的形式存在(图 5-5-2),即膨化油、毛细管吸附油和游离油。处于皂纤维内部即皂分子晶格内部的油,称为膨化油。皂分子平行排列的聚结体各层间具有类似毛细管的作用,吸入其中的油称为毛细管吸附油。游离油则是指处于皂纤维的外部,即皂纤维与皂纤维之间的空隙处的油。这三种存在形式的油在分出的难易上互有区别,同时它们在一定条件下是可以互相转移的。

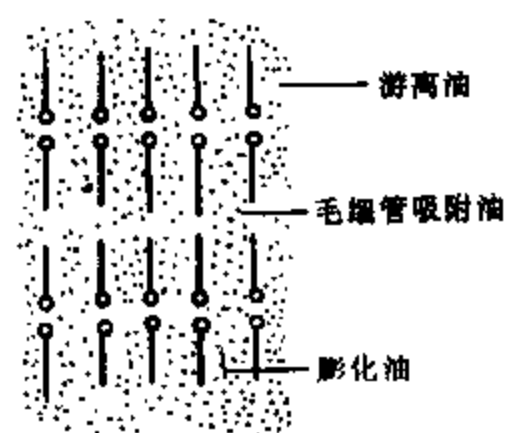


图 5-5-2 润滑脂中的基础油存在形式示意图

皂基润滑脂的制造过程,实际上是皂在油中的分散和聚结过程。在温度高时,皂分子可以高度分散在油中形成溶胶,溶胶状态的皂-油体系在温度降低时,随着皂分子热运动的减慢,其极性端的引力使皂分子在一定程度上定向排列,形成皂纤维和结构骨架。但因皂纤维中的皂分子之间的距离还较大,油可以全部膨化到皂纤维的内部,形成凝胶。当温度再降低时,皂分子聚结程度加大,并在整个体系中形成结构骨架,基础油被保持在结构骨架之中,并吸附在皂纤维的表面或渗入皂纤维的内部,体系成了似凝胶。似凝胶是两相分散体系,皂为分散相(不连续相),油为分散介质(连续相)。润滑脂在常温下多呈似凝胶状态。

### 三、润滑脂的制造方法

润滑脂制造过程的实质是如何把稠化剂分散到基础油中,形成具有结构骨架的稳定的分散体系。其基本方法有两种,一是凝聚法,二是分散法。

**凝聚法** 此法广泛用于制造皂基和烃基润滑脂。先将稠化剂在适当温度下高度分散在基础油里,通过冷却,稠化剂在油中逐渐凝聚并形成结构骨架,从而制成润滑脂。

**分散法** 此法主要用于制造无机润滑脂和部分有机润滑脂。其过程是先将具有亲油性的稠化剂和少量极性活化剂(即分散剂,如丙酮、低级醇等)混合,并与所需量的基础油同时通过胶体磨或均化器,在室温或略高于室温的条件下进行分散。

就皂基润滑脂而言,其制造过程包括下列步骤:

1. 制皂 钠、锂、钙皂用直接皂化法,钡、锌、铝皂用复分解法。
2. 皂在油中分散及膨化 将它与基础油一起加热搅拌,使皂分散成为溶胶。用钠皂、锂皂制脂时,需加热至  $190\sim 210^{\circ}\text{C}$ ,制钙皂时只需加热至  $120\sim 140^{\circ}\text{C}$  即可。
3. 冷却晶化 在降温冷却中,使皂在油中晶化形成结构骨架。这一步是成脂的关键步骤,一定要严格控制冷却条件。冷却条件不同,所制成的脂从外观到结构和性质都不一样。例如,快速冷却的钠基润滑脂皂纤维短,而慢速冷却则可制成长纤维状的钠基脂。
4. 研磨 研磨可使润滑脂中的皂块分散均匀。

### 四、润滑脂的主要性能

润滑脂的有些性能与润滑油的相似。但是,由于润滑脂是胶体分散体系,所以,它还有一些与胶体相关的特殊性能。

#### 1. 滴点

滴点是润滑脂在规定条件下加热时,从标准仪器的脂杯中滴下第一滴液体(或流出液柱 25mm 长)时的温度。它反映在该温度下润滑脂已由半固态转变为液态。润滑脂的滴点和稠化

剂的相转变温度有关,无机和有机稠化剂制成的润滑脂和复合皂基润滑脂的滴点高,普通皂基润滑脂的滴点随所用的皂不同而不同,而烃基润滑脂的滴点较低。

滴点是润滑脂规格中的重要指标,用它可大致区别不同类型的润滑脂、粗略估计其最高使用温度以及检验润滑脂的质量。但需说明,滴点本身并没有严格的物理意义,因为润滑脂本身并没有确切的熔点,只是在一个温度范围内逐渐软化,所以,滴点的测定是条件性的。

各种润滑脂的滴点和最高使用温度的范围见表 5-5-2。

表 5-5-2 各种润滑脂的滴点和最高使用温度的范围

润 滑 脂		滴点, °C	最高使用温度范围, °C
基础油	稠化剂		
矿物油	铝 皂	70~90	50
	钙 皂	75~100	55~65
	无水钙皂	~140	110~120
	钠 皂	140~180	100~120
	锂 皂	170~190	120
	膨润土	—	130
	复合钙	>250	130
	复合铝	>250	130
酯类油	锂 皂	170~190	130
	膨润土	—	150~200
	有机物	>250	150~200
硅 油	锂 皂	170~200	130~150
	有机物	>250	200

## 2. 稠 度

稠度是指象润滑脂一类塑性物质,在受力作用时抵抗变形的程度,稠度是表征物质的塑性的,正如粘度是表征流动性的一样,但稠度并不象粘度那样有严格的物理意义。

润滑脂的稠度常用锥入度来表示。润滑脂的锥入度是在 25°C 下,一定重量(150g)和形状的圆锥体,在 5 秒钟内沉入润滑脂的深度,以 1/10mm 为单位。锥入度测定值的大小与稠度的大小相反,润滑脂的锥入度越大,表明其稠度越小,越软;而锥入度越小,则表明其稠度越大,越硬。

润滑脂的稠度受其组成和制造条件的影响。当稠化剂、基础油、添加剂及制造条件相同时,如稠化剂含量增大,则润滑脂的稠度增大。增大基础油的粘度也会使润滑脂的稠度增大。在制造过程中,研磨的次数适当可使润滑脂稠度增大,如次数过多则反而会使润滑脂软化。

## 3. 触变性

润滑脂的触变性是指润滑脂受到剪切作用时,在一定剪速下,随着时间的增长,剪应力下降,也就是由稠变稀,而当剪应力降至一定程度后,其剪应力就不再变化。如果剪切作用一旦停止,则其稠度就开始缓慢上升。如图 5-5-3 所示,在 AB 之间其剪应力随着时间的增长而逐渐下降;BC 则表明此时剪应力已趋稳定,不再随时间变化;从 C 点停止剪切后,润滑脂的稠度逐渐恢复,至 D 点其稠度基本复原,CD 之间的时间即为稠度恢复时间。但需注意,触变性和非牛顿流体的粘度——剪切速率特性(非牛顿型)是完全不同的。非牛顿型是指该流体的粘度随剪切速

率的变化而变化,并且这种变化一般是完全可逆的、瞬时完成的。而触变性是指当剪切速率一定时,某些胶体分散体系的剪应力随时间而变化的性质,触变恢复的程度一般是不完全可逆的,而且其恢复的速度是比较缓慢的。

润滑脂触变性的实质是,当它受到剪切作用时,构成结构骨架的皂纤维之间接触部分从开始滑动到脱开,体系从变形到流动。而当剪切作用停止后,其结构骨架又开始恢复,但皂纤维的重新排列需要一定的时间,所以就比较缓慢。

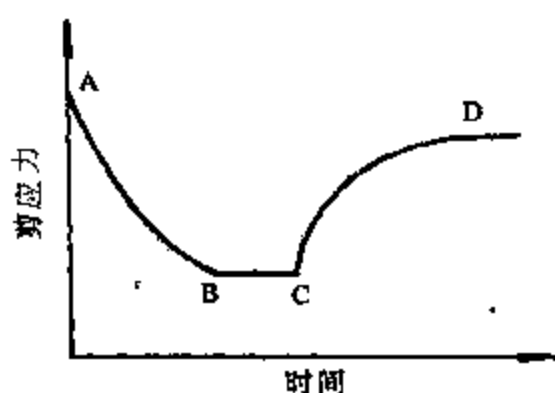


图 5-5-3 润滑脂的触变性示意图

一定的触变性对润滑脂的使用是有益的,它有利于润滑脂的压送和在机件中运动,而运动停止后润滑脂的结构又能逐渐恢复,不易流失。

#### 4. 机械安定性

机械安定性又称剪切安定性,它是指润滑脂在机械工作条件下,抵抗稠度发生永久性变化的能力。润滑脂在机械中长期工作时,由于受到剪切,其结构会遭到破坏,皂纤维也可能遭到一定程度的断裂,以至体系的稠度变小,而且这种变化是永久性的。如果剪切后稠度的永久性变化小,则说明其机械安定性好。如果润滑脂的机械安定性不好,则在长期工作中,可能因过分软化而流失,从而缩短使用寿命。

润滑脂的机械安定性与其组成有关。皂纤维的长度与宽度之比越小,则其机械安定性越好,同时,体系中游离油的含量低,则体系的机械安定性通常也是较好的。此外,润滑脂的机械安定性还随温度的升高而变坏。

#### 5. 胶体安定性

润滑脂在长期的储存和使用中抵抗分油的能力,叫做润滑脂的胶体安定性。润滑脂的胶体安定性好,则不易分油,胶体安定性差,则容易分油。

如果润滑脂的分散相结构骨架发生聚沉,结构骨架空隙中的基础油就会有一部分被挤出;在结构骨架被压缩时,也会有一部分基础油被压出;当分散相聚结程度增大(皂纤维本身收缩)时,存在于皂纤维内部的基础油也会有一部分被挤出,从而使润滑脂分油。

润滑脂的胶体安定性决定于它的组成和结构。不同的原料和配方以及冷却成脂条件等都对所形成的分散体系的胶体安定性有影响。一般来说,润滑脂基础油的粘度增大,会增加其胶体的安定性,但是,粘度过大,则会使皂结晶的成长受到阻碍,所制成的润滑脂反而不稳定。同时,基础油的化学组成对润滑脂的胶体安定性也有影响。石蜡基基础油与皂之间的相溶性不好,很难用它制得安定的润滑脂;而用环烷基基础油制得的润滑脂就比较稳定。此外,含皂量过小时润滑脂也容易分油;温度升高和储存时间加长都会使分油量增加。

润滑脂在使用中微量的分油是有利的,分出的油可起润滑作用。但是,如果分油速度太快、润滑脂中的基础油损失过多,则会缩短润滑脂的使用寿命。

### 五、润滑脂的分类

润滑脂品种复杂,牌号繁多。为适应各种特殊机械和润滑部件的要求,出现了多种专用润滑脂,如航空、军械、汽车、冶金、铁路等润滑脂。一般采用以下三种分类方法:

#### 1. 按稠化剂类型分类

因为润滑脂的性能主要是由稠化剂决定的,所以按稠化剂命名,可大致说明这类润滑脂的主要特性。按稠化剂类型分类,润滑脂可分为皂基和非皂基两大类。皂基润滑脂又分为单皂基、

混合皂基和复合皂基润滑脂。非皂基润滑脂又分为烃基润滑脂、无机润滑脂和有机润滑脂。

## 2. 按润滑脂的使用目的分类

按润滑脂的使用目的可分为：减摩润滑脂、防护润滑脂、密封润滑脂等。

## 3. 按国际标准分类法分类

国际标准分类法主要考虑以下条件：①操作温度范围；②是否有水污染；③耐负荷情况。

美国润滑脂协会(NLGI, National Lubricating Grease Institute)按润滑脂工作锥入度的范围来划分润滑脂稠度级号的规定,已被国际标准化组织(ISO)所采用。按工作锥入度范围分为九个稠度级号,如表 5-5-3 所示。

所谓工作锥入度是润滑脂试样在标准工作器的脂杯中经受往复工作 60 次后立即测定的锥入度。

表 5-5-3 按工作锥入度划分的润滑脂的级号

级 号	工作锥入度范围, 1/10mm	级 号	工作锥入度范围, 1/10mm
000	445~475	3	220~250
00	400~430	4	175~205
0	355~385	5	130~160
1	310~340	6	85~115
2	265~295		

## 第六节 石 油 蜡

蜡广泛存在于自然界,在常温下大多为固体,按其来源可分为动物蜡、植物蜡和从石油或煤中得到的矿物蜡。在化学组成上,石油蜡和动、植物蜡有很大的区别,前者是烃类,而后二者则是高级脂肪酸的酯类。石油蜡包括液蜡、石油脂、石蜡和微晶蜡,它是具有广泛用途的一类石油产品。我国原油多数为含蜡原油,蜡的资源十分丰富,其中含蜡较多的有大庆、华北、南阳、沈阳原油,其相应的含蜡量为 26.2%、22.8%、23.5%和 46.1%。

液蜡(Liquid paraffin)一般是指  $C_9 \sim C_{14}$  的正构烷烃,它在室温下呈液态。液蜡可以通过脱氢、氯化、氧化等反应制成  $\alpha$ -烯烃、氯化烷烃、仲醇等,以生产合成洗涤剂、农药乳化剂、塑料增塑剂等化工产品。国内生产的液蜡有轻蜡和重蜡两种,轻蜡一般为  $C_9 \sim C_{13}$ ,重蜡为  $C_{14} \sim C_{18}$ 。液蜡的制取有分子筛脱蜡和尿素脱蜡两种方法。分子筛脱蜡过程是采用孔径为 0.52nm 的 5A 型分子筛为吸附剂,对原料中分子直径为 0.49nm 的正构烷烃进行气相或液相的选择性吸附,然后用蒸汽或溶剂等进行脱附,得到较纯的正构烷烃。至于尿素脱蜡方法的原理已在第四章中述及。

石油脂(Petrolatum)又称凡士林(Vaseline),通常是以残渣润滑油料脱蜡所得的蜡膏为原料,按照不同稠度的要求掺入不同量的润滑油,并经过精制后制成一系列产品,包括普通凡士林、工业凡士林、电容器凡士林、医药用凡士林、化妆用凡士林、食品用凡士林和绝缘用凡士林等。

下面就石蜡和微晶蜡予以重点介绍。

### 一、石 蜡

石蜡(Paraffin)又称晶形蜡,它是从减压馏分中经精制、脱蜡和脱油而得到的固态烃类。其

烃类分子的碳原子数为  $C_{17} \sim C_{35}$ , 平均分子量为 300~450。

## 1. 石蜡的主要性能

石蜡的主要性能指标是熔点、含油量和安定性。

### (1) 熔点

石蜡是烃类的混合物, 因此它并不象纯化合物那样具有严格的熔点。所谓石蜡的熔点, 是指在规定的条件下, 冷却熔化了了的石蜡试样, 当冷却曲线上第一次出现停滞期的温度。

石蜡在塑造成各种制品的过程中, 首先要加热到超过熔点温度, 然后再塑制造型、浸渍涂敷或渗透到各种包装材料中去。各种蜡制品都对石蜡要求有良好的耐温性能, 即在特定温度下不熔化或软化变形。按照使用条件、使用的地区和季节以及使用环境的差异, 要求商品石蜡具有一系列不同的熔点。

影响石蜡熔点的主要因素是所选用原料馏分的轻重, 由表 5-6-1 可见, 从较重馏分脱出的石蜡的熔点也较高。此外, 含油量对石蜡的熔点也有很大的影响, 石蜡中含油越多, 则其熔点就越低。

### (2) 含油量

含油量是指石蜡中所含低熔点烃类的量。含油量过高会影响石蜡的色度和储存的安定性, 还会使它的硬度降低。所以从减压馏分脱出的含油蜡膏, 还需用发汗法或溶剂法进行脱油, 以降低其含油量。但大部分石蜡制品中需要含有少量的油, 那样对改善制品的光泽和脱模性能是有利的。

### (3) 安定性

石蜡制品在造型或涂敷过程中, 长期处于热熔状态, 并与空气接触, 假如安定性不好, 就容易氧化变质、颜色变深, 甚至出现臭味。此外, 在光照下石蜡也会变黄。因此, 要求石蜡具有良好的热安定性、氧化安定性和光安定性。

影响石蜡安定性的主要因素是所含有的微量的非烃化合物和稠环芳烃。为提高石蜡的安定性, 就需要对石蜡进行深度精制, 以脱除这些杂质。

表 5-6-1 大庆原油馏分中精制石蜡的性质

沸程, °C	精制石蜡含量, m%	精制石蜡的性质			
		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	H/C(原子比)	熔点 °C
350~375	30.5	1.4252	0.7624	2.09	41.7
375~400	39.3	1.4280	0.7668	—	47.5
400~425	36.9	1.4304	0.7712	2.08	53.6
425~450	31.7	1.4331	0.7774	—	58.6
450~475	26.6	1.4369	0.7849	2.05	62.0
475~500	26.6	1.4395	0.7888	—	64.1
500~525	22.9	—	0.7966	2.01	66.8

## 2. 石蜡的化学组成和结晶形态

由表 5-6-2、5-6-3、5-6-4 可见, 石蜡的主要组成是正构烷烃。从石蜡基原油得到的石蜡中, 烷烃的含量占 90% 以上, 而正构烷烃含量一般也在 80% 以上, 此外, 尚有少量的环烷烃, 而芳香烃的含量甚微。从中间基原油得到的石蜡, 异构烷烃和环烷烃的含量比石蜡基原油中的要高一些, 但仍以正构烷烃为主。



表 5-6-2 中数据表明,随着馏分沸程的升高,其中所含石蜡中的正构烷烃含量是逐渐下降的。表 5-6-1 则表明,随着馏分沸程的升高,其中所含石蜡的折射率、相对密度逐渐增大,氢碳比有所减小,这一方面是因为石蜡分子量随沸程上升而增大,另一方面还由于石蜡中环烷烃的含量随沸程上升而增多。

表 5-6-2 南阳原油各馏分中石蜡的性质

含石蜡馏分沸点的范围,℃	所含石蜡的熔点,℃	所含石蜡中正构烷烃含量,m%
350~400	49.2	97.2
400~440	51.3	93.1
440~480	56.4	87.3

表 5-6-3 大庆及沈阳原油中石蜡的化学组成

样 品	组成,m%		
	烷 烃	环烷烃	芳香烃
大庆原油中石蜡	95.1	4.8	0.1
沈阳原油中石蜡	91.1	8.6	0.3

表 5-6-4 国外 6 种石蜡的化学组成

项 目	石 蜡					
	A	B	C	D	E	F
熔点,℃	50.7	52.9	57.3	57.5	58.7	62.8
组成,m%						
正构烷烃	75.5	94.0	86.4	81.9	82.2	66.5
异构烷烃	13.5	2.6	6.3	10.4	8.2	17.9
单环环烷烃	10.2	3.4	7.1	7.4	9.0	13.4
多环环烷烃	0.6	0.0	0.1	0.3	0.5	1.9
芳香烃	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3

从结晶形态上看,单体正构烷烃为多晶型物质,在熔点下生成的结晶是六方型纤维状的,当温度降至晶型转变温度后又转变为斜方型片状晶体。从异构烷烃结晶得到的是细长的针状晶体。环烷烃特别是芳香烃的晶体细小而呈针状。在混合物中当有足够量的正构烷烃存在时,它仍可生成斜方型片状晶体。

由于石蜡是多种烃类的混合物,其结晶过程十分复杂,不仅会出现单一烃类组分的单晶,而且还会生成不同烃类的共晶混合物。石蜡的晶体结构除与原料中石蜡的烃类组成有关外,还与晶体的生成条件有关,例如,冷却速度就是一个重要条件,当冷却速度过快时,液相中突然生成大量的晶核,从而导致晶体尺寸很小;而当冷却速度适当时,则会形成较大尺寸的片状石蜡晶体。

### 3. 石蜡产品的品种和用途

石蜡产品按其精制程度及用途,可分为粗石蜡、半精炼石蜡、全精炼石蜡、食品用石蜡、化妆用石蜡和皂用蜡。

#### (1) 粗石蜡和精炼石蜡

粗石蜡、半精炼石蜡、全精炼石蜡的含油量指标为 2.0m%、1.5m%及 0.4m%。我国的产

品规格中规定石蜡有 52、54、56、58、60、62、64、66、68、70 号等 10 个牌号,这些数字表示其熔点。

半精炼石蜡原称白石蜡,是石油蜡产品中产量最大、应用最广的品种。全精炼石蜡又称精白蜡,是经过深度脱油精制制成的。为了确保热氧化安定性和光安定性符合要求,有时还向精炼石蜡加入抗氧剂等。

此类石蜡按主要用途分为以下几种:

蜡烛用蜡 按不同季节和地区选用 52 号至 62 号粗石蜡或半精炼石蜡制成。

火柴用蜡 起引燃作用,常为 52 号至 58 号粗石蜡。

造纸及纸品加工用蜡 一般选用 54 号至 58 号半精炼石蜡。

文教用品用蜡 如用于蜡纸、蜡笔、复写纸等。

### (2) 食品用石蜡

我国食品用石蜡分为食品石蜡和食品包装石蜡两种。食品石蜡大量用于胶姆糖,食品包装石蜡普遍用作糖果、食品的包装纸的涂层以及中药丸的蜡壳等。此外,食品用石蜡还广泛应用于化妆品。

由于涉及人体健康,所以对食品用石蜡的质量有严格的规定,如要求限制稠环芳烃的含量,规定砷含量在 2ppm 以下,重金属含量在 10ppm 以下。

### (3) 皂用蜡

皂用蜡是用来制取合成脂肪酸和脂肪醇,进而生产肥皂和洗涤剂的。皂用蜡有两种牌号,其含油量分别为不大于 2.3% 和 6%,馏程范围约为 310~450℃,碳数分布要求在  $C_{20} \sim C_{30}$ 。

## 二、微晶蜡

我国过去把微晶蜡(Microcrystalline wax)称为地蜡,地蜡一词原指天然存在的矿地蜡(Ozokerite),现这种资源已经枯竭,但有时仍沿用这个旧称。微晶蜡是从石油减压渣油中脱出的蜡,经脱油和精制而得,它的碳原子数为 30~60,平均分子量为 500~800。我国微晶蜡的资源相当丰富,南阳和沈阳原油都是生产微晶蜡的理想原料,其微晶蜡的含量分别占原油的 7.5% 和 12.6%。

### 1. 微晶蜡的性能

微晶蜡的分子量比石蜡的大,所以比石蜡更难熔化。由于其组成比石蜡复杂,所以无明显的熔点,一般用滴点或滴熔点表示其耐热性能。滴点的测定方法与润滑脂的相同。滴熔点的含义是:在规定的条件下,将已冷却的温度计垂直浸入试样中,使试样粘附在温度计球上,然后把附有试样的温度计置于试管中,通过水浴加热使试样熔化,直至从温度计球部滴落第一滴为准,此时温度计的温度读数即为试样的滴熔点。滴熔点一般比滴点高 1~2℃,微晶蜡的滴熔点取决于其化学组成和含油量,其范围为 70℃ 至 95℃。

微晶蜡不象石蜡那样容易脆裂,具有较好的延性、韧性和粘附性。微晶蜡的密度、粘度与折光率均明显高于石蜡,而其安定性较石蜡的差。

### 2. 微晶蜡的化学组成和结晶形态

表 5-6-5 所列 3 种微晶蜡中,正构烷烃含量仅为 6.2~9.9%,异构烷烃含量为 0~8.5%,环烷烃含量高达 49.2~75.2%,芳香烃含量的差别较大,为 12.1~42.6%。由此可见,微晶蜡的化学组成比较复杂,与石蜡的化学组成不一样,微晶蜡中正构烷烃的含量一般较少,而其主要成分是带有正构或异构烷基侧链的环状烃,尤其是环烷烃。

表 5-6-5 前苏联 3 种微晶蜡的化学组成

项 目	微晶蜡的组成, m%		
	土依玛兹	罗马什金	苏拉罕
烷 烃	6.2	8.2	18.4
正构烷烃	6.2	5.7	9.9
异构烷烃	0	2.5	8.5
环烷烃	75.2	49.2	69.5
带正构烷基链的	23.2	23.8	38.3
带异构烷基链的	52.0	25.4	31.2
芳香烃	18.6	42.6	12.1
带正构烷基链的	4.6	16.4	7.8
带异构烷基链的	14.0	26.2	4.3

我国减压渣油中蜡的含量和分布见表 5-6-6。该表的数据是将减压渣油先进行四组分分离, 然后对所得饱和分和芳香分分别进行脱蜡而得。表中所列饱和分中的蜡可认为大体是由正构烷烃、异构烷烃和带长侧链的环烷烃组成, 而芳香分中的蜡则是由带长侧链的芳香烃组成。

表 5-6-6 我国减压渣油中蜡的分布

减压渣油原油	蜡含量, m%	蜡的分布, m%	
		在饱和分中	在芳香分中
大 庆	30.7	70.0	30.0
孤 岛	8.3	50.6	49.4
单家寺	3.0	30.0	70.0
高 升	6.8	35.3	64.7
欢喜岭	5.4	48.1	51.9
新疆白克	12.6	81.7	18.3
新疆九区	7.1	62.0	38.0
井 楼	12.6	20.2	79.8

数据表明, 减压渣油中蜡的组成是有相当差别的。从大庆原油减压渣油得到的蜡中有 70% 存于饱和分中, 只有 30% 是具有芳香结构的; 而井楼原油减压渣油中的蜡只有 20% 在饱和分中, 而具有芳香结构的蜡高达 80%。

表 5-6-7 中的数据表明饱和分中的蜡和芳香分中的蜡在性质和平均结构上有明显的差异。饱和分中蜡的折射率较小,  $H/C$  比较高, 芳碳率  $f_A$  为零, 环烷环数  $R_N$  大于 1。芳香分中蜡的折射率明显较大,  $H/C$  比较低, 平均分子结构中芳香环数  $R_A$  大于 2。

由于减压渣油中蜡的主要成分一般并不是正构烷烃, 而是以带有长侧链的环状烃为主。而环烷烃尤其是芳香烃所形成的结晶都很小, 而且不成片状。这样便导致减压渣油中的蜡的结晶形态不象石蜡那样是尺寸较大的片状晶体而是细小的针状或粒状晶体, 所以称为微晶蜡。

表 5-6-7 减压渣油中蜡的化学组成

项 目	南阳原油微晶蜡	大庆原油渣油		孤岛原油渣油	
		饱和分蜡	芳香分蜡	饱和分蜡	芳香分蜡
熔 点,℃	95.7	67.0	64.4	82.2	71.5
折射率, $n_D^{20}$	1.4530(90℃)	1.4545	1.4910	1.4547	1.5021
H/C (原子比)	2.03	1.98	1.80	1.99	1.75
芳碳率, $f_A$	0	0	0.08	0	0.11
总环数, $R_T$	0.10	1.50	9.86	1.30	8.70
环烷环数, $R_N$	0.10	1.50	7.41	1.30	6.20
芳香环数, $R_A$	0	0	2.45	0	2.50

### 3. 微晶蜡的品种和用途

我国微晶蜡以产品颜色为分级指标,分为合格品、一级品和优级品,同时又按其滴熔点分为 70 号、75 号、80 号、85 号、95 号等 5 个牌号。

微晶蜡的主要用途之一是作润滑脂的稠化剂。由于它的粘附性和防护性能好,可制造密封用的烃基润滑脂等。微晶蜡的质地细腻、柔润性好,经过深度精制的微晶蜡是优质的日用化工原料,可制成软膏及化妆品等。

微晶蜡也是制造电子工业用蜡、橡胶防护蜡、调温器用蜡、军工用蜡、冶金工业用蜡等一系列特种蜡的基本材料。

微晶蜡还可作为石蜡的改质剂。向石蜡中添加少量微晶蜡,即可改变石蜡的晶型,提高其塑性和挠性,从而使石蜡更适用于防水、防潮、铸模、造纸等各领域。

综上所述,石蜡和微晶蜡之间的差别可归纳为表 5-6-8。

表 5-6-8 石蜡和微晶蜡的主要区别

项 目	石 蜡	微晶蜡
主要来源	减压馏分	减压渣油
结晶形状	片状	针状或微粒状
平均分子量	300~450	500~800
碳原子数	17~35	30~60
熔点(或滴熔点),℃	50~60	70~95
相对密度	较低	较高
折射率	较低	较高
化学组成	以正构烷烃为主	以带长链环状烃为主

## 第七节 石油沥青

石油沥青是以减压渣油为主要原料制成的一类石油产品,它是黑色固态或半固态粘稠状物质。石油沥青主要用于道路铺设和建筑工程上,也广泛用于水利工程、管道防腐、电器绝缘和油漆涂料等方面。

## 一、石油沥青的主要性能

石油沥青的性能指标主要有三个:

### 1. 针入度(Penetration)

石油沥青的针入度是以标准针在一定的荷重、时间及温度条件下垂直穿入沥青试样的深度来表示,单位为 1/10mm。非经另行规定,其标准的荷重为 100g,时间为 5s,温度为 25℃。为了考察沥青在较低温度下塑性变形的能力,有时还需要测定其在 15℃、10℃或 5℃下的针入度。

针入度表示石油沥青的硬度,针入度越小表明沥青越稠硬。我国用 25℃时的针入度来划分石油沥青的牌号。

### 2. 延度(Ductility)

石油沥青的延度是以规定的蜂腰形试件,在一定温度下以一定速度拉伸试样至断裂时的长度,以 cm 表示。非经特殊说明,试验温度为 25℃,拉伸速度为每分钟 5cm。为了考察沥青在低温下是否容易开裂,有时还需要测定其在 15℃、10℃或 5℃下的延度。

延度表示沥青在应力作用下的稠性和流动性,也表示它拉伸到断裂前的伸展能力。延度大,表明沥青的塑性变形性能好,不易出现裂纹,即使出现裂纹也容易自愈。

### 3. 软化点(Softening point)

石油沥青的软化点是试样在测定条件下,因受热而下坠 25.4mm 时的温度,以℃表示。

软化点表示沥青受热从固态转变为具有一定流动能力时的温度。软化点高,表示石油沥青的耐热性能好,受热后不致迅速软化,并在高温下有较高的粘滞性,所铺路面不易因受热而变形。软化点太高,则会因不易熔化而造成铺浇施工的困难。

除上述三项主要指标外,还有抗老化性。石油沥青在使用过程中,由于长期暴露在空气中,加上温度及日光等环境条件的影响,沥青会因氧化而变硬、变脆,即所谓老化,表现为针入度和延度减小、软化点增高。所以要求沥青有较好的抗老化性能,以延长其使用寿命。测定沥青抗老化性能的主要方法是薄膜烘箱法(Thin film oven test,简称 TFOT),即将沥青薄膜(约厚 3.2mm)在 163℃的烘箱中加热 5 小时,通过测定试样在加热前后物理性质的变化,来确定热和空气对沥青质量的影响。衡量其性质变化的具体指标有针入度比等,针入度比是经薄膜烘箱试验后试样的针入度与原试样的针入度之比,用百分率来表示。针入度比小,说明该沥青的抗老化性不好。此外,针入度指数(Penetration Index,简称 PI)是表征沥青感温性的指标,其定义是:

$$PI = \frac{\log 800 - \log P}{T - 25}$$

式中  $P$  ——表示沥青在 25℃时的针入度(1/10mm);

$T$  ——表示其软化点(℃)。

其中用 800 这个数字是因为多数沥青在软化点温度时其针入度为 800。针入度指数越小,表示该沥青的针入度对温度的敏感性越小。

表示沥青的低温性能的还有脆点(即弗拉斯脆点, Fraas breaking point)。测试时,在一薄金属片的一面涂以沥青,使之成为厚约 0.5mm 的均匀薄膜,以每分钟 1℃的速度降温同时每分钟将金属片以一定的速率和一定的曲率弯曲一次。沥青最初发生裂缝时的温度定为脆点。通常,针入度越大的沥青,其脆点越低。脆点高的沥青在低温下易转变为脆硬的玻璃态,很容易开

裂。

因为沥青在铺路时需与砂石进行热拌和,以制成沥青混合料,所以还要求它对砂石有较好的粘附性,使之相互牢固结合。

## 二、石油沥青的化学组成、胶体结构与使用性能的关系

如第一章中所述,石油的渣油是个胶体分散体系,其分散相是以沥青质为核心吸附部分胶质而形成的胶束。大量事实表明,沥青的理化和使用性质很大程度决定于其胶体体系的性质,而能否形成稳定的胶体体系又与其化学组成密切相关。

这方面,L. W. Corbett 曾进行过一项很有意义的研究。他将沥青分为 4 个组分,然后再按一定比例两两调合,以考察化学组成对沥青理化性能的影响。从表 5-7-1 可以看出,单独存在时,饱和分和芳香分的针入度极大,软化点很低,粘度也小,可以认为它们是沥青中的软组分,起塑化剂作用;而胶质、沥青质的针入度为零,软化点都很高,胶质的粘度比饱和分和芳香分大三、四个数量级,因此可认为它们是硬组分,在沥青中起稠化剂作用。表 5-7-1 中的数据还很有说服力地表明,化学组成与沥青的胶体性能之间存在着如下联系:

表 5-7-1 沥青的两组分调合试验结果

项 目	调合比例	针入度, 25℃ 1/10mm	软化点,℃	延 度, cm		粘度, mm <sup>2</sup> /s 99℃	备 注
				25℃	4℃		
新 青	—	90	—	100+	6	—	
四组分							
饱和分 S	—	300+	19	—	—	22	
芳香分 A	—	300+	24	—	—	64	
胶质 R	—	0	77	—	—	1.1×10 <sup>5</sup>	
沥青质 Asp	—	0	190	—	—	—	
两组分调合							
S+R	29/71	90		100+	1	—	分层
S+Asp	61/39	90		4	1	—	分层
A+R	45/55	90		100+	50+	—	
A+Asp	75/25	90		49	49	—	

沥青中饱和分的含量不能过多,饱和分过多,将使沥青中分散介质的芳香度过低,便不能形成稳定的胶体分散体系;

沥青中芳香分的存在是必需的,它的存在提高了沥青中分散介质的芳香度,使胶体体系易于稳定;

胶质本身具有良好的塑性和粘附性,是沥青中必不可少的组分,它能使沥青质稳定地胶溶于体系中;

沥青质的存在可改善沥青的高温性能,但沥青质含量过多,会使沥青的延度大大减小,易于脆裂。

石油大学对于从大庆原油制取道路沥青的组成研究表明,只有当其中所含油分(饱和分、芳香分之)、胶质、沥青质的量符合一定的关系时,沥青的性能才能符合要求。图 5-7-1 所示

的三组分三角坐标图形象地说明了这种关系,即对于这种油源的沥青,只有当其组成落在图中用虚线标明的区域内时,其性能才是合格的。显然,这个区域的范围是很有限的。

实际上,沥青的各组分之间的配伍不仅是数量上的关系,同时还与各组分本身的组成和结构有关。

下面就沥青质含量、蜡含量对沥青性能的影响以及沥青在使用过程中组成和性能的变化作进一步的讨论。

### 1. 沥青质含量对沥青性能的影响

图 5-7-2 表示的是庚烷沥青质含量对孤岛原油道路沥青性能的影响

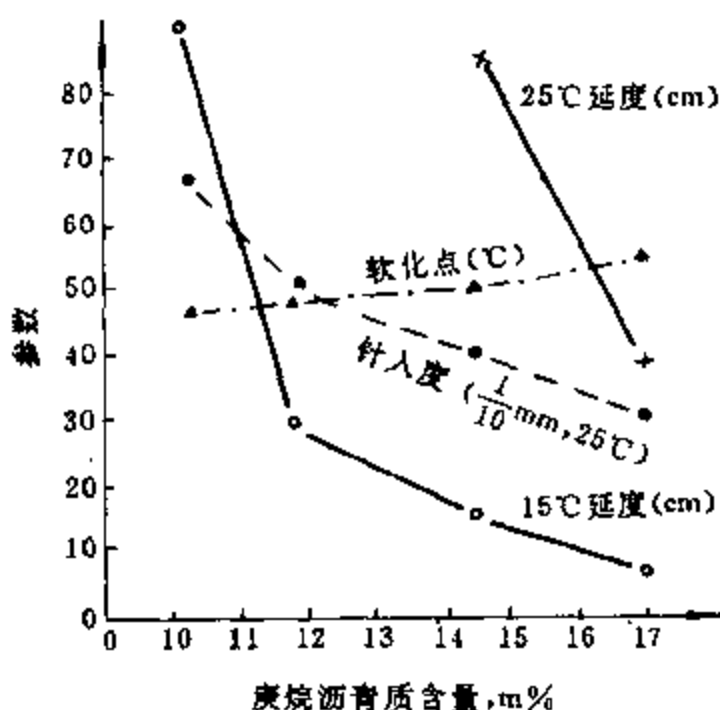


图 5-7-2 庚烷沥青质含量对孤岛原油道路沥青性能的影响

取的道路沥青一般认为针入度指数  $PI < -2$  时为溶胶型沥青,  $PI > 2$  时为凝胶型沥青,  $PI$  介于 2 与 -2 之间的为溶胶-凝胶型沥青。

表 5-7-2 沥青质含量对某沥青针入度和粘度的影响

沥青质的掺加量, m%	针入度, 25°C, 1/10mm	log $\eta$ ( $\eta$ , Pa·s)		
		25°C	60°C	135°C
0	80	6.19	3.45	0.70
2.0	73	6.27	3.66	0.82
4.0	55	6.52	4.05	1.12

还须指出,沥青质对沥青性能的影响,不仅在于其含量的多少,同时还与沥青质与可溶质的组成结构有关。当沥青质本身的  $H/C$  较低、分子量较大时,它就较难于胶溶分散,也就更易

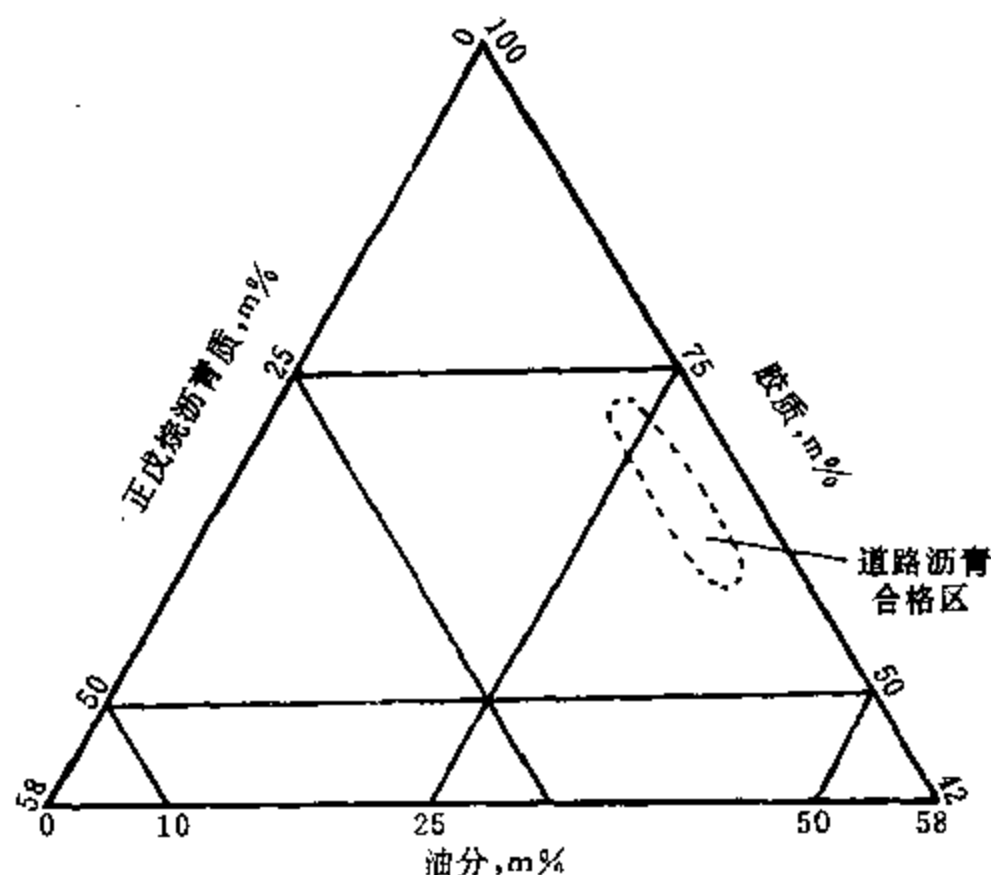


图 5-7-1 大庆道路沥青组成的三角坐标图

响。由图可见,随着庚烷沥青质含量的增大,沥青的软化点增高、针入度减小,尤其明显的是延度迅速降低。这说明在沥青中庚烷沥青质的含量超过一定限度后,沥青的质量将显著变坏。

表 5-7-2 中的数据也表明,沥青中沥青质含量增大会使针入度减小,同时使其粘度增高,而尤其是高温下粘度增加的幅度更大。

当沥青中沥青质含量较少又处于被胶质很好地胶溶状态时,这种沥青是溶胶型的,一般都有较好的塑性。而当沥青中沥青质含量较多,又不能很好地胶溶分散时,沥青质胶束就会互相连结,形成三维的网状结构,这就是凝胶型沥青,其塑性显著较差。一般说,溶胶型沥青在较高温度下呈现牛顿流体的性质,凝胶型沥青则呈现非牛顿流体性质。从减压渣油制

于析出。当可溶质的芳香度较小、胶质的含量不足时,则沥青的胶体稳定性也会下降。由此可见,沥青中各组分之间的相互关系是比较复杂的,必须在数量和性质上都能较好地配伍,才能保证沥青胶体体系的稳定,使它具有良好的使用性能。

## 2. 蜡含量对沥青性能的影响

沥青中的蜡在高温下会使其粘稠性降低,而在低温下由于蜡的结晶骨架的形成会使沥青变得更加不易变形和流动。表 5-7-3 的数据就表明了这种现象,与表 5-7-2 相对照即可看出,沥青质与蜡对于沥青的低温性质的影响相似,而对其高温性质的影响正好相反。

表 5-7-3 蜡含量对某沥青的针入度和粘度的影响

蜡的掺加量, m%	针入度, 25℃, 1/10mm	log $\eta$ ( $\eta$ , Pa·s)		
		25℃	60℃	135℃
0	80	6.19	3.45	0.70
2.0	75	6.25	3.32	0.64
4.0	66	6.39	3.26	0.61
8.0	56	6.50	3.09	0.45

对从孤岛原油制取的沥青,也曾用脱蜡和回掺蜡的方法考察蜡对沥青性质的影响,其结果见表 5-7-4 和图 5-7-3。如图表所示,沥青中蜡含量大,会使其针入度降低、软化点升高,尤其突出的是低温延度大大降低。实践证明,蜡含量高的沥青其低温性能差,用它铺设的路而在冬季容易开裂,寿命短。因此,对于高等级公路路面用沥青,必须限制蜡的含量,以保证它有较好的低温性能和较长的道路寿命。

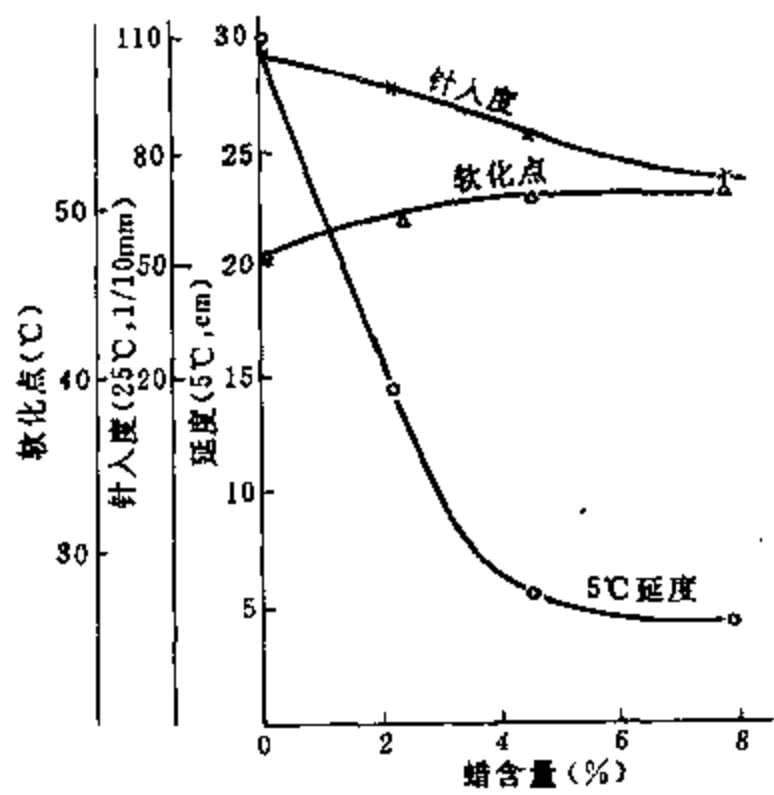


图 5-7-3 蜡含量对孤岛原油道路沥青性能的影响

表 5-7-4 脱蜡前后孤岛原油沥青性质

试样状况	针入度, 1/10mm 25℃	软化点, °C	延 度, cm		
			25℃	15℃	5℃
脱蜡前	90	48.4	100+	67	4.8
脱蜡后	108	47.4	100+	100+	30

前已述及,各种原油的减压渣油中所含蜡的组成结构是不一样的,如果将其中饱和分中的



蜡、芳香分中的蜡以及石蜡分别掺入沥青中考察其影响,可得图 5-7-4。如图所示,沥青中掺入无论哪一种蜡都会使其 15℃延度明显下降,其中以石蜡的影响最大,饱和分中的蜡的影响次之,芳香分中的蜡的影响最小。这是由于各种蜡的结晶状况不同所致,石蜡为较大的片状结晶且结晶度较高,它在沥青中所形成的结晶骨架的塑性较差;而芳香分中的蜡为微粒或较小的针状结晶,其结晶度较低,它所形成的结晶骨架的塑性较好;饱和分中蜡的情况则介于两者之间。

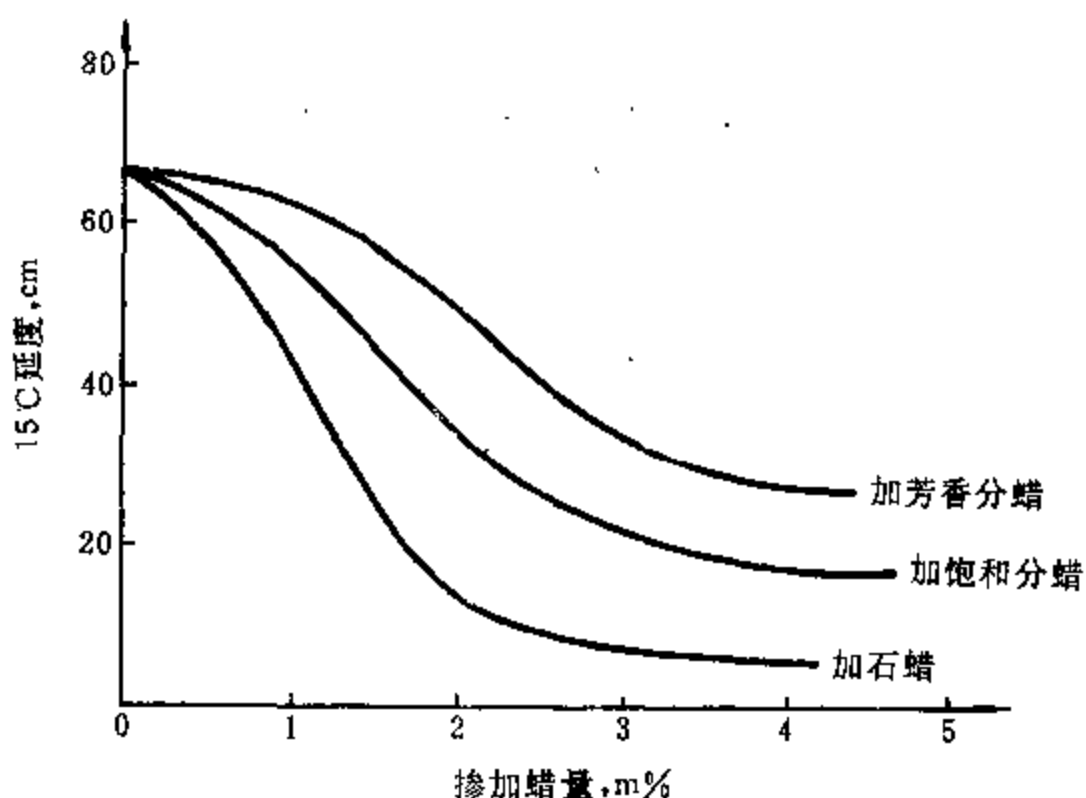


图 5-7-4 掺入蜡对孤岛道路沥青 15℃延度的影响

### 3. 沥青在使用过程中组成和性质的变化

沥青在使用中由于空气、温度和阳光的作用会老化变质,究其原因乃是由于其化学组成发生变化而使其胶体性质变坏所致。表 5-7-5 为孤岛原油沥青经薄膜烘箱老化试验前后组成和性质的变化,表 5-7-6 为美国某沥青在道路上使用 18 年以后组成和性质的变化。这两个表上的数据所反映的规律是很一致的,这就是沥青老化以后针入度降低、软化点增高、延度减小。化学组成的主要变化是芳香分缩合成胶质和胶质缩合成沥青质,使体系中沥青质的含量增多。这样,由于分散相的增多和分散介质胶溶能力的减弱,便导致沥青的胶体稳定性下降,使用性能变差。

表 5-7-5 孤岛原油沥青薄膜烘箱试验前后的变化

项 目		孤岛沥青	
		试验前	试验后
针入度(25℃), 1/10mm		92	49
软化度,℃		46.6	52.0
延度(15℃),cm		82	9
组 成 m%	饱和分	11.6	11.8
	芳香分	30.7	28.7
	胶 质	37.8	30.9
	戊烷沥青质	19.5	26.0

表 5-7-6 美国某沥青在道路上使用 18 年后的变化

项 目	原试样	18 年后试样
针入度(25℃), 1/10mm	65	24
粘度(60℃), Pa·s	315	1840
组成, m%		
饱和分	9.3	10.3
芳香分	34.3	24.6
胶 质	40.5	40.8
庚烷沥青质	15.5	23.7

### 三、石油沥青的分类

我国的石油沥青产品按品种牌号计有 44 种,可分为 4 大类,即道路沥青、建筑沥青、专用沥青和乳化沥青。

#### 1. 道路沥青

道路沥青主要用于铺设沥青路面。其生产的方法因原料而异,对于低蜡的环烷基原油,往往直接将其减压渣油用作道路沥青;而对于石蜡基原油,则需采用溶剂脱沥青等方法,才能从其减压渣油制取道路沥青。为了改善其某方面的性质,有时还需进行浅度氧化。

道路沥青又可分为普通道路沥青和重交通道路沥青两个质量档次。普通道路沥青主要用于 1、2 级公路和中、轻交通量的道路上。我国普通道路沥青按其 25℃ 针入度划分为 200 号、180 号、140 号、100 号甲、100 号乙、60 号甲和 60 号乙这 7 个牌号,其质量指标见附录。各号道路沥青可供用户按路面结构、气候条件及施工要求等条件选用。在寒冷地区选用 140~200 号为主,温暖地区选用 100~180 号,较热地区选用 60~100 号。

重交通道路沥青主要用于高速公路和重交通道路上。由于这种道路要求承受重负荷,交通量也比较大,易引起道路变形和开裂,因此,要求所用的道路沥青具有更好的承载和耐磨能力。其一般要求是:

- (1) 15℃ 延度大于 100cm;
  - (2) 蜡含量不超过 3%;
  - (3) 控制薄膜烘箱试验后的质量损失、针入度变化和延度。
- 重交通道路沥青一般比较宜于用低蜡的环烷基原油来制取。

#### 2. 建筑沥青

建筑沥青主要用作屋面或地下设施的防水材料,是由减压渣油经氧化法加工制成。对这类沥青要求硬度大、耐温性好、有良好的粘结性和防水性能,并有较好的抗氧化性和抗热老化能力,以保证能较长时间使用而不致因老化变脆面开裂。

我国建筑沥青按针入度划分为两个牌号,即 10 号和 30 号。10 号建筑沥青主要用作屋顶沥青防水层材料或屋顶防水用油毡的外层涂层以及油毡纸防水层的粘结材料,也可用作低温保温及防潮材料。30 号建筑沥青用作屋面或地下设施的油毡防水层的胶结料,也广泛用于生产建筑或防潮用的包装纸和油毡纸。

由于沥青具有不透水性,在水利工程上应用日益广泛,可用于水渠、蓄水池、水库的防渗以及河堤和海堤的护坡。

#### 3. 专用沥青

专用沥青的品种很多,例如:

(1) 电器绝缘沥青 由于直馏沥青的耐电压强度为 10~30kV/mm(20℃),一般氧化沥青的耐电压强度可达 25~35kV/mm(20℃),它的电导率约为  $1 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ,所以广泛应用于电器工业和电力工程上。

(2) 油漆沥青 油漆沥青一般是氧化沥青,它可以溶于溶剂配制成各种沥青漆,作为耐水、耐酸碱的涂料。适于制造沥青漆的沥青应该是纯正黑色、有光泽、有较强的粘附力,并要求其中油分和蜡的含量少,否则会影响漆层的质量。

(3) 管道防腐沥青 管道防腐沥青是一种高软化点氧化沥青,主要用于地面或埋入地下的管道和电缆的防腐、防潮。用于输油、输气管道的防腐沥青,对粘结力和高、低温性能等有更

高的要求,以避免在高温下流淌和在低温下冻裂。

#### 4. 乳化沥青

当加入乳化剂并用适当方法进行分散,可使沥青与水形成稳定的乳状液,即乳化沥青。随所使用的乳化剂不同,乳化沥青可分为阴离子型乳化沥青、阳离子型乳化沥青和非离子型乳化沥青等。

乳化沥青可以在常温下储存、运输和施工,因此,与普通沥青相比,还可简化操作、节约沥青、避免环境污染。它广泛用于铺路、防水及防渗等多种场合。

此外,为改善沥青的低温柔性和高温稳定性,可加入氯丁橡胶、丁苯橡胶或聚乙烯等高分子材料,以制取各种类型的改性沥青。

## 第八节 石油焦

石油焦为黑色或暗灰色的固体石油产品,它是带有金属光泽、呈多孔性的无定形碳素材料。石油焦一般含碳 90~97%,含氢 1.5~8.0%,其余为少量的硫、氮、氧和金属,其  $H/C$  (原子比)在 0.8 以下。石油焦一般是减压渣油经延迟焦化而制得,广泛用于冶金、化工等部门,作为制造石墨电极或生产化工产品的原料。

### 一、石油焦的分类

石油焦通常有下列三种分类方法。

1. 按加工方法的不同,可分为生焦和熟焦,前者由延迟焦化装置的焦炭塔得到,又称原焦,它含有较多的挥发分,强度较差;后者是生焦经过高温煅烧(1300℃)处理除去水分和挥发分而得,又称煅烧焦。煅烧焦再在 2300~2500℃ 下进行石墨化,使微小的石墨结晶长大,最后可以加工成电极。

2. 按硫含量的高低,可分为高硫焦(硫含量>4%)、中硫焦(硫含量 2~4%)和低硫焦(硫含量<2%)。硫含量增高,焦炭质量降低,其用途亦随之而改变。焦炭的硫含量主要取决于原料的硫含量。

3. 按其显微结构形态的不同,可分为海绵焦和针状焦。前者多孔如海绵状,又称普通焦。后者致密如纤维状,又称优质焦,它在性质上与海绵焦有显著差别,具有密度高、强度高、热膨胀系数低等特点,在导热、导电、导磁和光学上都有明显的各向异性。针状焦主要是从芳烃含量高且非烃含量少的原料制得。

### 二、石油焦的主要质量指标

1. 挥发分 如石油焦中所含挥发分的量太多,在煅烧中焦炭易于破碎。

2. 硫含量 硫含量是石油焦最关键的质量要求。因为在生产石墨电极焦时,即使在高温煅烧石墨化过程中,硫也不能全部释出,仍残留在石墨电极里。但当电极处在 1500℃ 以上的高温时,硫会分解出来,使电极晶体膨胀,再冷却时又会收缩,以致使电极破裂。对于化学工业用石油焦,硫含量高也有不良影响,如生产电石时会生成硫化氢,对环境不利。

3. 灰分 在高温石墨化过程中,部分灰分会挥发而形成孔隙,从而使成品电极的机械强度和电性能降低。此外,石墨电极中灰分的存在还会影响冶金产品的纯度。

### 三、石油焦的品种

石油焦包括延迟石油焦、针状焦和特种石油焦。

延迟石油焦也称普通焦,其质量指标见附录。延迟石油焦按用途划分为三个牌号。1号主要用于制造炼钢工业中的普通功率的石墨电极,2号用于制造炼铝工业中的电极,3号用于制造化学工业中的碳化物(电石和碳化硅)或用作金属铸造等的燃料。这三个牌号按质量差别又各分A和B两档。

针状焦的主要质量指标除硫含量、灰分和挥发分外,对其真密度也予以要求,以确保成品电极的机械强度高,热膨胀系数也是针状焦的重要指标。针状焦主要用作制造炼钢用高功率和超高功率的石墨电极,用针状焦生产的石墨电极具有热膨胀系数低、电阻低、结晶度高、纯度高、密度大等优良性能,从而可以提高电炉炼钢的冶炼效率。表5-8-1所示为针状焦和普通石油焦在性质上的主要差别。

表 5-8-1 针状焦和普通石油焦性质对比

项 目	针状焦	普通石油焦
挥发分, %	<0.5	10~18
灰分, %	<0.1	0.3~1.2
硫含量, %	<0.5	0.5~3.0
真密度, g/cm <sup>3</sup> (1300℃煅烧6小时后)	>2.1	<2.1
热膨胀系数, 10 <sup>-6</sup> /℃	<2.5	2.5~5.0

特种石油焦是核工业和国防工业上不可缺少的重要原料,它是生产核反应堆用石墨套管的原料,反应堆内层的中子反射层也是由石墨制成。因此,要求它有更高的质量,所含的灰分、含硫量、挥发分都要更少。

## 第九节 燃 料 油

燃料油又称重油,它是由直馏渣油、减粘渣油或加柴油调合而成,用作锅炉以及其它工业用炉的燃料。

### 一、燃料油的分类

燃料油分为民用的和军用的两大类。民用燃料油用于船舶、工业锅炉、冶金工业及其它工业炉;军用的则用于军舰上的锅炉。

民用燃料油按80℃条件下的运动粘度分为20号、60号、100号、200号等4个牌号。其中,20号的用在较小喷嘴(30kg/h以下)的燃烧炉上;60号的用在中等喷嘴的船用蒸汽锅炉或工业炉上;100号的用在大型喷嘴的陆用炉或具有预热设备的炉上;200号的则是用在从炼油厂可通过管线直接供油的具有大型喷嘴的加热炉上。

军用燃料油的质量要求比民用的更高。例如,在民用燃料油的质量标准中对其热值并未作规定,但在军用燃料油质量标准中则把热值作为一个指标。这是因为当热值较高时可以减少产

生等量蒸汽的耗油量,这样便可使军舰在燃料油载量相同的前提下提高航程。

## 二、燃料油的主要性能

### 1. 燃料油的粘度

粘度是燃料油的重要指标。粘度过大会导致燃料的雾化性能恶化、喷出的油滴过大,造成燃烧不完全、锅炉热效率下降。所以,使用粘度较大的燃料油时必须经过预热,以保证喷嘴要求的适当粘度。

燃料油的粘度与其化学组成有关。从石蜡基原油生产的燃料油中含蜡较多,含胶质较少,当加热到凝点以上后其流动性较好、粘度较小。而从中间基尤其是环烷基原油生产的燃料油,含胶质较多,粘度也较高。

### 2. 燃料油的低温性能

燃料油的低温性能一般用凝点来评定。质量标准中要求其凝点不能太高,以保证它在储运和使用中的流动性。燃料油的凝点与其含蜡量有关,石蜡基原油生产的燃料油因其含蜡较多而凝点较高。对于粘度较大的燃料油,其允许的凝点也相应较高,如 20 号燃料油的凝点规定不大于  $15^{\circ}\text{C}$ ,而 200 号的凝点则要求不大于  $36^{\circ}\text{C}$ 。

对于舰用燃料油则要求比民用的具有更低的凝点。由于凝点的试验条件与燃料油的使用条件并不一致,有时还须测定其低温下的粘度,以保证在低温下有较好的泵送性。

### 3. 燃料油的含硫量

燃料油中的含硫化合物在燃烧后均生成二氧化硫和三氧化硫,它们会污染环境,危害人体健康,同时遇水后变成的亚硫酸和硫酸会严重腐蚀金属设备。所以必须控制燃料油中的含硫量,对 20 号、60 号、100 号、200 号燃料油相应的硫含量要求不大于 1.0%、1.5%、2.0% 及 3.0%。当用于冶金或机械工业热处理加工时,各号燃料油的硫含量均须不大于 1.0%。对于从含硫 0.5% 以上的原油制取燃料油时,其硫含量可适当放宽,允许不高于 3%。

## 主要参考文献

1. 侯祥麟主编,中国炼油技术,中国石化出版社,1991。
2. 林世雄主编,石油炼制工程(第二版),石油工业出版社,1988。
3. 李淑培主编,石油加工工艺学,中国石化出版社,1992。
4. 黄乙武编,液体燃料的性质和应用,烃加工出版社,1985。
5. 董浚修编,润滑原理及润滑油,烃加工出版社,1987。
6. 孙全淑编,润滑脂性能及应用,烃加工出版社,1988。
7. 欧风编著,石油产品应用技术,石油工业出版社,1983。
8. 张景河等编著,现代润滑油与燃料添加剂,中国石化出版社,1991。
9. 柳永行、范耀华、张昌祥编著,石油沥青,石油工业出版社,1984。
10. 刘济瀛等编著,中国喷气燃料,中国石化出版社,1991。
11. 刘治中编著,油料应用学,金盾出版社,1984。
12. 中国石油公司编,石油商品学,石油工业出版社,1984。
13. 寿德清编,储运油科学,石油大学出版社,1988。
14. 第十一届世界石油会议报告论文集,第五分册,184 页,石油工业出版社,1985。
15. 侯祥麟、林风、杨怡生等,石油学报,2(3),93(1981)。
16. 陈波水、严正泽、朱钟敏、刘馥英,石油炼制,(5),50(1990)。

17. 曲才绪、石油炼制,(6),80(1987)。
18. 高原青、张镜成、韩长宁、石油学报(石油加工),2(4),57(1986)。
19. 阙国和、陈月珠、华东石油学院学报,(1),107(1980)。
20. 阙国和、陈月珠、梁文杰,石油炼制,(10),12(1985)。
21. 阙国和、陈月珠、梁文杰,石油炼制,(6),32(1987)。
22. 张艳芳、刘晨光、梁文杰,石油炼制,(9),57(1988)。
23. 劳永新、梁文杰,石油大学学报,13(4),59(1989)。
24. Hobson, G. D. ,Modern Petroleum Technology, 5th ed. , John Wiley Sons, Chichester, 1984.
25. Freund, M. et al. , Paraffin Products—properties, technologies and applications, Elsevier Scientific Publishing Co. , 1982.
26. Corbett, L. W. , Hydrocarbon Processing, 58(4), 173(1979)。
27. Corbett, L. W. et al. , Proc. Ass. Asphalt Paving Technol. , 50, 571(1981)。
28. Evans, J. V. et al. , PREPRINTS, Div. of Petrol. Chem. , ACS, 16(2), D-5(1971)。
29. Казакова, Л. П. , Твердые Углеводороды Нефти, Москва, 《Химия》, 1986.
30. Походенко, Н. П. , Бронз, Б. И. , Получение и Обработка Нефтяного Кокса, Москва, 《Химия》, 1986.

## 第六章 润滑油及燃料添加剂

由第五章可知,从使用的角度对润滑油和燃料所提出的要求是多种多样的,每种油品一般均需符合十几项甚至几十项质量指标,其中有些是很苛刻的。而从原油经各种加工手段得到的各种中间产品,很难完全达到产品标准规定的要求。为此,往往需要加入各种类型的添加剂以改善其某些使用性能。石油产品添加剂中以润滑油添加剂为主,可以说几乎所有的润滑油都或多或少地加有一种到几种添加剂。所以本章主要介绍润滑油添加剂,也涉及常用的燃料油品添加剂。

### 第一节 润滑油添加剂

润滑油产品的质量除与基础油的组成与性质有关外,很大程度上取决于添加剂的品种和质量以及它们之间的配伍关系。由于一种添加剂一般只能主要改善润滑油某一方面的性能,所以润滑油添加剂(Lube oil additives)的品种是很多的。在我国,按它们的功能分为以下 10 组:

1. 清净剂和分散剂(Detergent and dispersant);
2. 抗氧抗腐剂(Anti-oxidation and corrosion additive);
3. 极压抗磨剂(Extreme pressure additive);
4. 油性剂和摩擦改进剂(Oiliness additive and friction modifier);
5. 抗氧剂和金属减活剂(Anti-oxidant, metal deactivator);
6. 粘度指数改进剂(Viscosity index improver);
7. 防锈剂(Antirust additive);
8. 降凝剂(Pour point depressant);
9. 抗泡沫剂(Anti-foam additive);
10. 抗乳化剂(Anti-emulsifying additive)。

我国的石油产品添加剂的名称均冠以汉语拼音字母“T”,随后用 3 个或 4 个阿拉伯数码所组成的符号来表示其品种,其中第一个数码(当品种由 3 个阿拉伯数码表示时)或前二个数码(当品种由 4 个阿拉伯数码表示时)总是表示该品种所属的组别。我国目前生产的各类润滑油添加剂约有 60 来种。此外,为便于使用,还有针对各类润滑油需要而配制的 12 组复合添加剂。

#### 一、清净与分散添加剂

清净与分散添加剂是内燃机润滑油的主要添加剂,其产量约占整个润滑油添加剂的 60%。

在第五章中已述及,由于内燃机润滑油的使用条件比较苛刻,因此在使用中不可避免地会由于氧化等原因在内燃机中生成酸性物质以及漆膜、积炭和油泥等沉积物。这些沉积物会导致腐蚀和磨损加剧、密封不严、油路和滤网堵塞等。

### 1. 清净分散剂的种类

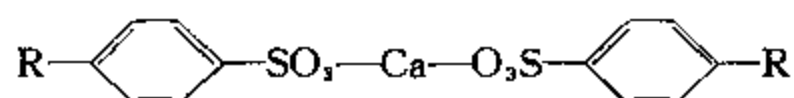
此类添加剂都属于油溶性表面活性剂,其分子结构由非极性基团和极性基团两部分组成。非极性基团一般是烃基,极性基团可以是离子型的磺基、羧基或酚基的盐,也可以是非离子型的多胺等。

清净分散剂的种类很多,主要有下列 5 种。

#### (1) 磺酸盐(T101~T106)

磺酸盐(包括磺酸钙、镁等)为一类应用最广的清净剂,具有很好的清净性和一定的分散性及防锈性。通常多为钙盐。

磺酸钙添加剂的制备采用过碱度化技术,使其中金属的含量超过形成中性盐所需的量。具体方法是用平均分子量为 400 左右的润滑油馏分或合成重烷基苯,以三氧化硫或发烟硫酸进行磺化制得油溶性磺酸,用氧化钙或氢氧化钙中和得到中性磺酸盐,再在促进剂作用下,通入二氧化碳进行碳酸化,使氧化钙或氢氧化钙变成碳酸钙微粒,它们被磺酸钙的胶束所包围而形成胶体分散体系。磺酸盐的结构示意式为:



其中 R 为  $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{25}$  烷基。由润滑油馏分为原料制得的称石油磺酸盐,由合成烷基苯制得的则称为合成磺酸盐。后者日益占主要地位。

分散在胶束中的碳酸钙能与润滑油中因氧化生成的酸性物质进行中和,添加剂中碳酸钙的含量越高,其中和性能也就越好。磺酸钙清净剂的中和性能是用总碱值(mg KOH/g)来表示。按其碱值的大小,磺酸盐添加剂可分为正盐、低碱度盐(碱值 $<100$  mg KOH/g)、中碱度盐(碱值约为 150mg KOH/g)、高碱度盐(碱值约为 300mg KOH/g)以及超碱度盐(碱值约为 400mg KOH/g)。目前最常用的是低碱度盐和高碱度盐。

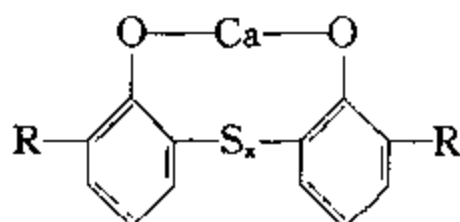
磺酸盐具有很好的清净性能和一定的分散性能,它的碱值一般较高,中和能力强。同时它具有很好的防锈性能,但有促进氧化这一缺点。

在内燃机润滑油中,磺酸盐一般是必加的清净剂,加量约为 2~5m%,如与其它清净剂复合使用时,其用量为 1~2m%。

#### (2) 硫化烷基酚盐(T115)

其中的烷基酚是由丙烯四聚体与苯酚烃化而得。由于烷基酚的酸性较弱,可用硫磺进行缩合,在芳香环之间引入  $-\text{S}_x-$  ( $x=2\sim3$ ) 官能团,这样便可使其分子的极性加强,其清净性也随之有所改善,同时又提高了其抗氧化能力,但其分散性能仍然较差。

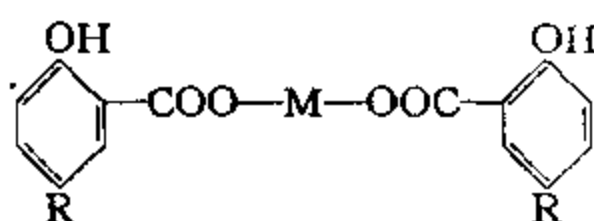
常用的硫化烷基酚的钙盐,一般还用过碱度化技术提高其碱度而制成高碱性硫化烷基酚钙。在清净剂中硫化烷基酚盐类位居第二,仅次于磺酸盐。其化学结构式为:



#### (3) 烷基水杨酸盐(T109)

烷基水杨酸盐是由烷基酚进行羧基化反应后,再经金属化而成的过碱度盐。基本化学结构如下式所示:

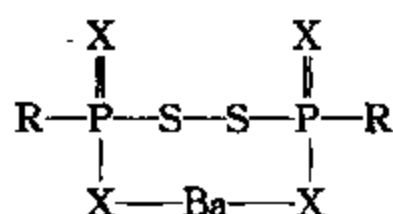




式中 M 为碱土金属,多为钙。烷基 R 的链长为  $C_{12} \sim C_{18}$ 。烷基水杨酸盐极性比烷基酚盐强,其清净性较好。由于酚基的存在也具有一定的抗氧化能力,但其分散能力较差。

#### (4) 硫代膦酸盐(T108)

聚异丁烯与五硫化二磷反应后,经金属化可制得其钡盐或钙盐。实际应用中以硫代膦酸钡盐为主,它具有下列结构式:



式中, R 代表分子量为 700~900 聚异丁烯基;

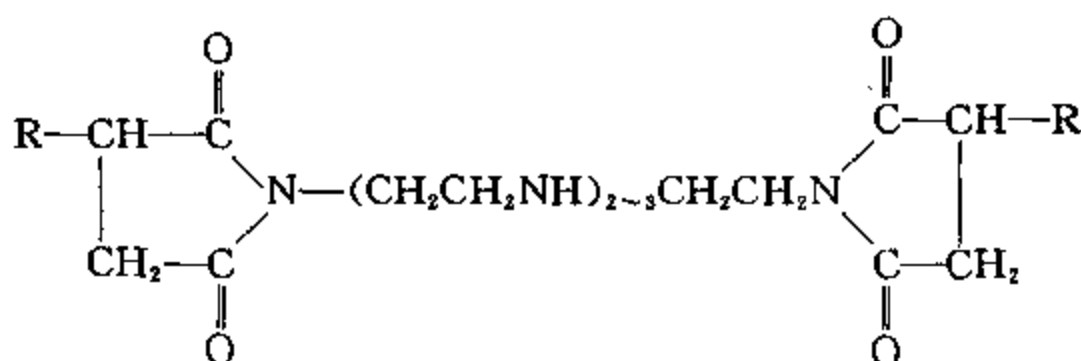
X 代表 S 或 O。

硫代膦酸盐具有较好的分散能力和一定的清净性,但高温稳定性较差。

#### (5) 无灰分散剂(T151~155)

前述四种清净分散剂都含有金属,因而燃烧后均残留有一定量的灰分,所以称为金属(或有灰)清净分散剂。近几十年来,随着汽油机压缩比的提高和大功率的柴油机和增压柴油机的广泛应用,致使发动机使用条件更加苛刻。因此在内燃机润滑油中需要加入更多的清净分散剂,但是这样会因为产生灰分过多,而使排气阀门等部件损坏。此外,随着城市大量地使用汽车,汽车时开时停的情况越来越普遍,润滑油产生低温油泥的倾向也越来越大。只添加有灰清净分散剂不但不能解决这个问题,甚至有时还起不良作用。由此发展了一类分子中不含金属、燃烧后没有灰分的无灰分散剂。无灰分散剂具有十分优良的分散性能,但其它性能均不佳。

目前用得最多的无灰分散剂是丁二酰亚胺型的,具体的有单丁二酰亚胺,双丁二酰亚胺和多丁二酰亚胺等类型。下列为双丁二酰亚胺的分子结构式:



式中 R 为分子量 1000 左右的聚异丁烯基。

丁二酰亚胺无灰分散剂的制备过程,首先是聚异丁烯与顺丁烯二酸酐在氯气气流下进行烃化反应,制取聚异丁烯基丁二酸酐,然后再与多烯多胺进行胺化而得。调节聚异丁烯基丁二酸酐与多烯多胺的比例,即可制得不同化学结构的产品品种。

上述 5 种清净分散剂各有其优点和不足,单独采用哪一种都不能使内燃机润滑油全面达到使用要求。为此,在应用上,常常将若干种清净分散剂复合使用,以期取长补短。至于如何复合,则需根据具体情况而定,一方面与基础油的性质有关,另一方面与添加剂的性质有关。应该指出的是,各种添加剂一起使用时其效果并不是简单可加的,有时相互产生协合作用(Synergism)有时相互产生对抗作用(Antagonism)。前者是指复合使用时其某些性能优于各添加剂

组分的该性能的加权平均值,后者则指复合使用时其性能劣于其加权平均值。所以迄今只能用试验的方法以寻求适宜的复合配方。实践证明,在添加剂配方中,采取有灰清净分散剂与无灰清净分散剂复合,在有灰剂中采用磺酸钙与硫化烷基酚钙或烷基水杨酸钙的复合,往往可以得到协合的效果。

## 2. 清净分散剂的作用机理

清净分散剂的主要作用是将润滑油氧化产生的中间产物以及酸性物质进行中和和增溶,以阻止它们的进一步缩合而生成漆膜和积炭,同时可将已生成的漆膜和积炭分散在润滑油中,以阻止它们粘附在活塞上,或将已粘附在活塞上的漆膜和积炭洗涤下来。具体说有下列四方面的作用:

### (1) 中和作用

多数清净分散剂具有碱性,能够持续地中和润滑油氧化和燃料不完全燃烧而生成的酸性氧化产物,阻止它们进一步氧化和缩聚,从而减少漆膜和积炭的生成。清净分散剂还能中和含硫燃料燃烧后生成的  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$ ,以抑制其促进烃类氧化生成沉积物,同时也可避免气缸、活塞等受腐蚀。

### (2) 增溶作用

清净分散剂是油溶性表面活性物质,它们在润滑油中的浓度超过临界胶束浓度时,大多会形成胶束,每个胶束含有 10~40 个添加剂分子。这些胶束能将润滑油氧化过程中生成的一些难溶的物质包住,使其增溶于润滑油中(如图 6-1-1 所示),从而阻止这些物质进一步氧化后聚集成沉积物。

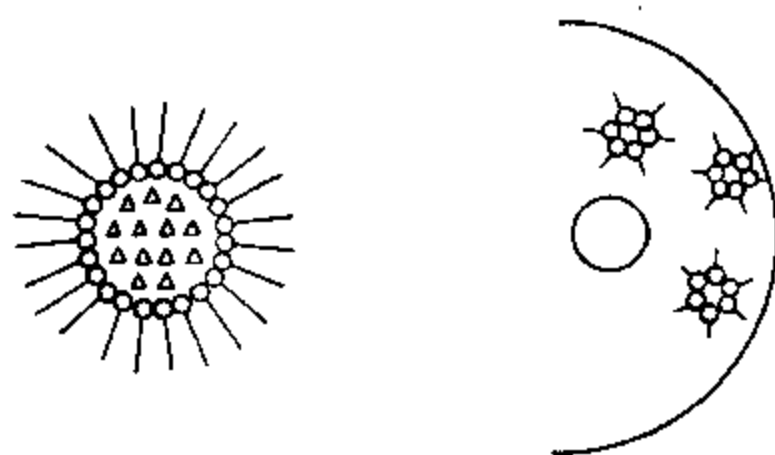


图 6-1-1 清净分散剂的增溶作用

△含氧酸 ○微粒

### (3) 分散作用

清净分散剂都是极性化合物,它们可吸附于润滑油氧化后生成的聚合物和炭粒的表面,使其保持分散悬浮的状态,避免其聚集、沉降、粘附于金属表面,进而形成沉积物。金属清净分散剂的分散作用主要是由于吸附有清净分散剂的颗粒表面极化形成双电层,通过其静电斥力而阻止颗粒相互聚集。而无灰分散剂的分散作用主要是由于它在颗粒表面因氢键形成的膜的屏障作用。

### (4) 吸附作用

清净分散剂分子中极性基团的表面活性大于油中氧化产物的表面活性,这类添加剂可定向排列于金属表面形成吸附膜,从而有效地防止油中氧化产物在金属表面上沉积,同时也阻碍了金属对油品氧化的催化作用。

## 二、抗氧添加剂

润滑油在使用过程中因与空气接触,不可避免地会因氧化而变质。当处于温度高并与金属接触的情况下,氧化变质的速度将会更快。因此要延长润滑油的使用期限就得加入抗氧添加剂(下面简称抗氧剂)以抑制或阻滞其氧化反应。

### 1. 抗氧剂的种类

润滑油中使用的抗氧剂主要有受阻酚型、芳胺型和硫磷型三类。

### (1)受阻酚型抗氧剂

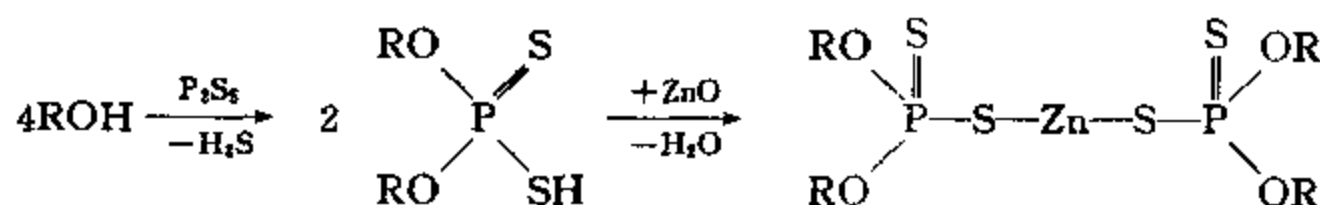
受阻酚型抗氧剂中最常用的 2,4-二叔丁基对甲酚(T501),它是白色结晶,广泛用于工业润滑油中,适合于工作温度在 100℃ 以下的油品。而受阻双酚型抗氧剂如 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基)酚(T-511)等的使用温度较高,可用于内燃机油和压缩机油等。

### (2)芳胺型抗氧剂

芳胺型抗氧剂的工作温度比受阻酚型的高,抗氧耐久性也比酚型的好,但毒性较大,且易使油品变色,其应用受到一定限制。此类产品有对、对-二异辛基二苯胺、N-苯基- $\alpha$ 萘胺(T531)等,前者主要用于酯类合成油及内燃机油,后者主要与酚型抗氧剂复合用于汽轮机油、工业齿轮油等工业润滑油中。

### (3)硫磷型抗氧抗腐剂(T202~205)

硫磷型抗氧抗腐剂的主要品种是二烷基二硫代磷酸锌和二芳基二硫代磷酸锌,其英文缩写为 ZDDP 或 ZDTP(Zinc dialkyl dithiophosphate)。它的合成方法如下:



其中 R 为  $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$  烷基或芳香基,R 可以是相同或不同的基团。

此类硫磷型添加剂兼有抗氧化、抗腐蚀、抗磨损作用,是一种多效的添加剂,它广泛用于内燃机油、抗磨液压油及齿轮油中。由于在合成时使用的醇原料结构不同,其性能各异,以伯醇为原料制取的热稳定性较好,以仲醇为原料制得的抗磨性能较好。

为了提高抗氧效果,一般采用复合抗氧剂。不同类型的抗氧剂复合后有协合效应,如酚型和胺型复合后的效果更佳。

## 2. 抗氧剂的作用机理

在第五章中已述及,烃类的氧化是以过氧化物为中间产物的自由基退化分支链反应。因此或是使自由基链终止或是使过氧化物分解生成稳定产物,都可以抑制氧化反应。这样,抗氧剂可能有两种作用。一种是链终止剂作用,指所加入的抗氧剂会捕捉过氧化自由基  $\text{ROO}\cdot$ ,形成稳定的化合物而使其不再引发链反应。第二种是过氧化物分解剂作用,即所加入的抗氧剂会使过氧化物  $\text{ROOH}$  转化生成稳定产物,从而抑制由过氧化物产生新的自由基而增加新的分支链。

现都认为,受阻酚型和芳胺型的抗氧剂起的是链终止剂作用。而硫磷型抗氧剂虽然已应用了半个世纪,但对其作用机理迄今尚无统一成熟的看法。有人认为,其抑制氧化的机理是:它们在高温下发生复杂的分解反应,分解的产物能捕捉自由基而使链反应终止,同时又能使过氧化物分解。此外,分解后的硫、磷化合物又可与金属表面反应形成保护膜,能使金属与油隔开。这样,既可抑制油中的酸性物质对金属的腐蚀,也可抑制金属对氧化的催化作用。

## 三、载荷添加剂

在机械中使用润滑油的目的是用油膜将摩擦部件隔开,以润滑油的内摩擦代替金属间的干摩擦,从而避免磨损及减少功率损失。一般情况下,摩擦部件间的油膜厚度是足够的。但当负荷较大和相对运动速度较低时,润滑油的油膜会变得很薄,出现所谓边界润滑状态。此时,除非油膜具有相当的强度,否则会发生近似干摩擦的情况,从而造成磨损,甚至烧结。为此,必须

设法增加油膜的强度,使它在高负荷下也能存在于金属摩擦面之间,而不被挤掉。载荷添加剂就是指在边界润滑状态下,能在金属表面形成吸附膜或反应膜,从而减少摩擦及降低磨损的添加剂。

载荷添加剂按其能耐负荷的大小可分为油性添加剂和极压添加剂两类。

### 1. 油性添加剂

油性添加剂现也称为摩擦改进剂。油性添加剂适用于较缓和的条件,它们在摩擦表面上形成定向排列的物理吸附膜或化学吸附膜(如图 6-1-2),防止金属直接接触,并可使摩擦系数减小。但当温度高于 150℃时,这种保护膜就无法保持,油性剂就会失效。

常用的油性添加剂有下列几种:

- (1)脂肪酸及二聚酸,如油酸、硬脂酸、二聚亚油酸(T402)等。
- (2)脂肪醇,如石蜡氧化脂肪醇等。
- (3)脂肪酸皂,如油酸铝、硬脂酸铝等。
- (4)酯类,如油酸丁酯、油酸单甘油酯、油酸乙二醇酯(T403)

等。

- (5)硫化动、植物油,如硫化棉籽油(T404)等。

- (6)苯并三氮唑脂肪胺盐(T406)。

### 2. 极压添加剂

当金属表面承受的负荷极高,由于摩擦产生的热量很多而使温度很高时,吸附膜已不可能保持。而在此重载、高温的条件下,极压添加剂会分解,分解的产物又可与金属表面反应生成一层化学反应膜。这层膜比较稳定,摩擦系数也较低,这样便能减少磨损并防止金属表面的烧结。

一般使用的极压添加剂是一些含氯、硫、磷的化合物。

#### (1)含硫极压添加剂

硫化异丁烯(T321)是获得广泛应用的含硫极压添加剂,特别适用于配制齿轮油。它是由异丁烯、单氯化硫、硫化钠反应而成。含硫极压添加剂在高温下会与铁反应生成硫化铁膜。硫化铁膜的熔点高、耐热性好,因而烧结载荷高,但是硫化铁膜较脆,所以其抗磨性较差。

#### (2)含氯极压添加剂

含氯极压添加剂中使用最多的是氯化石蜡(T301),其原料价廉易得。在极压条件下,它能与金属反应生成氯化铁膜。氯化铁膜具有层状结构,其摩擦系数较小。其缺点是遇水会分解,生成腐蚀性很强的盐酸,并且熔点也较低,容易失效。

#### (3)含磷极压添加剂

含磷极压添加剂一般是磷酸酯和亚磷酸酯,主要的品种有亚磷酸二丁酯(T304)、酸性磷酸酯胺盐(T308)、磷酸三甲酚酯(T306)等。其中酸性酯的极压性最好,但对金属腐蚀性较强。中性酯腐蚀性小,但极压性较差。含磷极压添加剂在高温下分解并与铁反应,在表面形成磷酸铁和磷化铁膜,从而防止磨损。

#### (4)含有多种活性元素的极压添加剂

含有磷、氮两种活性元素的极压添加剂有氨基磷酸酯。含有硫、磷、氮三种活性元素的极压添加剂有氨基硫代磷酸酯和硫代磷酸复酯胺盐等。这类添加剂不仅具有较好的极压性,而且腐蚀性也比较小,所以获得了广泛的应用。

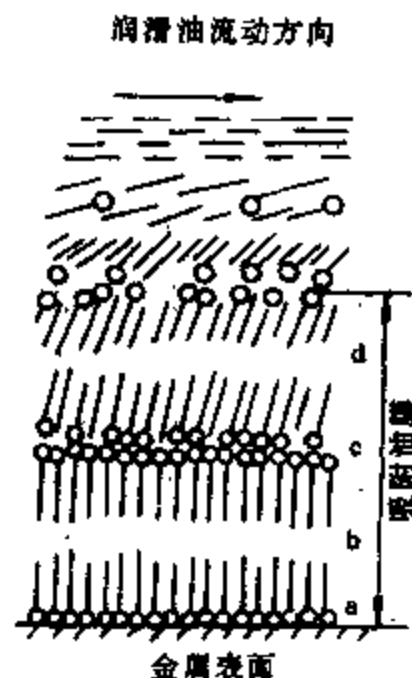


图 6-1-2 油性添加剂在金属表面上定向排列示意图

○表示分子的极性端

#### (5) 硼酸盐极压添加剂

硼酸盐极压添加剂(T361)是一种新型的极压添加剂。它是由三硼酸钾或三硼酸钠在油中胶态分散制成。此类添加剂的极压性很好,但对水比较敏感。当有少量水存在时会降低其性能,如有大量的水则会使硼酸盐溶解而失效。硼酸盐的极压性并不是由于与金属起反应形成反应膜,而是由于摩擦部件相对运动时,其表面带电,使硼酸盐微粒附于其上,形成极压膜。这层膜既厚又粘,起到无机润滑膜的作用。

### 四、粘度指数改进剂

粘度指数改进剂又称粘度添加剂或增粘剂,在第五章中已述及,对内燃机润滑油要求它具有良好的粘温性能,即较高的粘度指数,尤其对于冬夏通用的多级内燃机润滑油更是如此。为此,有时便采取对粘度较低的基础油添加粘度指数改进剂的方法,以增加其粘度,同时也提高其粘度指数。此类添加有粘度指数改进剂的润滑油称为稠化油。

粘度指数改进剂都属于油溶性高分子聚合物,这些高聚物的共性是:①单体多半只有一个双键;②是线型而不是网型;③主链长度有 500~1000 个碳原子。衡量粘度指数改进剂性能的好坏,除考虑其改善粘温性能的能力外,还要评定其增粘能力(即加入 1% 此类添加剂后润滑油粘度增加的百分比)、剪切稳定性(即在剪切力作用下高聚物分子链不易断裂)、热安定性、低温泵送能力等。

#### 1. 粘度指数改进剂的种类

##### (1) 聚异丁烯(T603, Polyisobutylene, 简称 PIB)

聚异丁烯粘度指数改进剂是采用催化裂化气的  $C_4$ (丁烷与丁烯)馏分为原料,以三氯化铝/三异丁基铝或三氯化铝/甲苯/二氯乙烷作催化剂,在低温下进行选择性聚合而得到的产品。

聚异丁烯因价廉、原料易得,是我国粘度指数改进剂的主要品种。它的剪切稳定性和热安定性都较好,但增粘能力及低温性能较差。聚异丁烯粘度指数改进剂产品的数均分子量约为 5 万。

##### (2) 聚甲基丙烯酸酯(T602, Polymethacrylate, 简称 PMA)

甲基丙烯酸酯单体是通过甲基丙烯酸与  $C_4 \sim C_{10}$  高碳醇酯化制取的。高碳醇可从椰子油或用石蜡氧化产物加氢得到。

聚甲基丙烯酸酯的增粘能力和粘度指数改进效果都不错,尤其是低温性能很好,但剪切稳定性和热安定性都稍差。其产品的数均分子量在 10 万以上,它除能改进粘度指数外还同时能降低油品的凝点。结构类似的聚丙烯酸酯(T631)也是一种粘度指数改进剂。

##### (3) 烯烃共聚物(T611~614, Olefin copolymer, 简称 OCP)

其中用得最多的是乙烯/丙烯共聚物,它可以通过乙烯和丙烯直接聚合,也可以先制成乙丙橡胶,再降解而得。乙丙共聚物增粘能力强,剪切稳定性好,但低温性能较差。其产品数均分子量为 7~15 万。

#### 2. 粘度指数改进剂作用机理

用作粘度指数改进剂的高分子聚合物都有很长的分子链,其分子量是润滑油的几十倍至几百倍。它们在溶剂中是以无规则的线团形态存在的,而线团所占的流体力学体积的大小与溶剂的溶解能力及温度有关。高聚物在难溶溶剂中卷缩成占体积很小的球,而在易溶溶剂中会伸展开来占有更大的体积。在低温时,高聚物在油中的溶解度较小,它的分子就会卷缩,这样,它对油的粘度的影响就较小。而随着温度的增高,高聚物在油中的溶解度增大,它的分子也就逐

渐伸展开来,对油分子间的相对运动就会产生更大的阻碍作用,使油品的表观粘度增大。也就是说,此类高聚物在低温时增粘能力小,而在高温时增粘能力大,这样便可使润滑油的粘温性质得以改善。图 6-1-3 可形象地表明这种作用。

## 五、降凝添加剂

从含蜡的原料,经脱蜡后是可以得到低倾点的润滑油料的。但是假如脱蜡程度过深,就会使粘度指数降低过多,收率也会大大减少。所以,采用适度脱蜡同时辅之以添加降凝剂以进一步降低其倾点的方法,是比较经济合理的。

### 1. 降凝添加剂的种类

降凝添加剂是一类聚合或缩合的产物,其分子结构中一般含有较长的烷基链。具体有下列品种。

#### (1) 烷基萘(T801)

国外烷基萘类降凝剂的商品名称为巴拉弗洛(Paraflo),它是由氯化石蜡与萘在三氯化铝催化剂作用下缩合制成。产品的分子量分布很宽,平均分子量约为 6000,即每个分子平均由 6~8 个烷基萘结构单元构成,但其有效组分是分子量较大的部分。

这类降凝剂由于原料易得,合成工艺简单,迄今已沿用了半个多世纪,其缺点是颜色较深,会影响润滑油产品的色度。

#### (2) 聚甲基丙烯酸酯(T602)

如前述,聚甲基丙烯酸酯是一种粘度指数改进剂,它同时也是一种很好的降凝剂。但作为降凝剂时,其数均分子量不要太大,一般低于 10 万,而酯化所用的醇的碳数则要多一些,需为  $C_{12} \sim C_{14}$  才能有较好的降凝效果。

与此结构相近的聚丙烯酸酯(T814)也可用作降凝剂。

#### (3) 聚 $\alpha$ -烯烃(T803,805,806)

聚  $\alpha$ -烯烃降凝剂是采用石蜡裂解烯烃为原料,在  $TiCl_3/Al(C_2H_5)_3$  催化剂作用下聚合而得,其数均分子量约为 10 万,它的降凝效果与聚甲基丙烯酸酯大体相当。

此外,醋酸乙烯酯/反丁烯二酸酯共聚物也是一类很好的降凝剂。

### 2. 降凝剂作用机理

如前所述,含蜡润滑油在低温下丧失流动性的原因,主要是由于其中所含的蜡以片状或针状结晶析出,结晶逐渐长大并通过其棱角相互联结,进而形成三维网状骨架所致。

添加降凝剂并不能使蜡的结晶不析出,而是能阻碍蜡结晶形成三维网状结构,从而使其倾点降低。至于降凝剂的作用机理,则是因降凝剂的种类的不同而不同的。烷基萘是带有长烷基侧链的双环芳烃,一般认为是由于它能吸附于蜡结晶的表而,阻碍结晶的长大,从而起降凝作用的。而聚甲基丙烯酸酯则是由于其分子具有梳形的结构,借助其侧链烷基与蜡共晶,而极性的酯基团则留在晶体外部起屏蔽作用,这样便能使蜡结晶不形成三维网状结构,达到降凝的效果。图 6-1-4 形象地表明了这两类降凝剂的吸附或共晶作用机理。

## 六、防锈添加剂

防锈添加剂是一类油溶性表面活性剂,它的主要作用在于防锈剂分子中极性一端吸附于

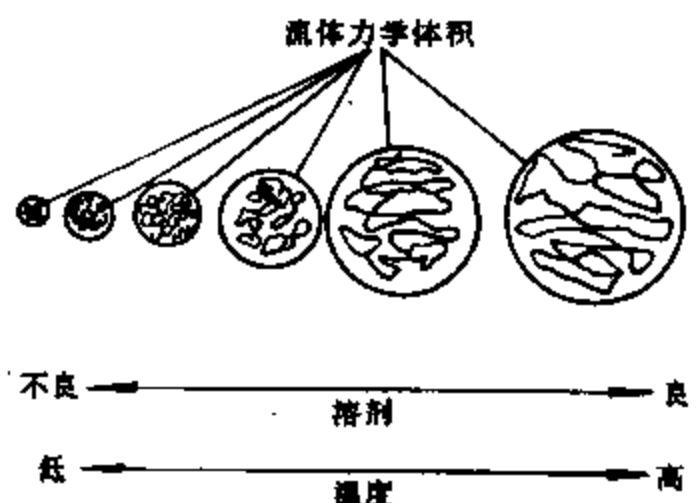


图 6-1-3 粘度指数改进剂作用机理示意图

金属表面,烃基一端伸向油层,形成分子定向排列的致密分子膜,以阻止水分与氧渗入金属表面产生锈蚀。使用中,要求防锈剂分子吸附膜具有较高的机械强度和抗水性,并有从金属表面除去有害物质的能力。

防锈添加剂有下列几类:

#### 1. 磺酸盐类

石油磺酸钡(T701)是目前应用最广的油溶性防锈剂,它的防锈性能较好,特别是抗盐水性性能比较突出。此外,石油磺酸钠(T702)、二壬基萘磺酸钡(T705)也都是防锈剂。

#### 2. 羧酸,羧酸盐类

长链脂肪酸具有一定的防锈性,脂肪酸的金属盐类通常比原来的脂肪酸的防锈性更强些。羧酸盐防锈剂具有较好的抗潮湿性能,但大多数羧酸或其金属盐的抗盐水性性能较差。

羧酸型的防锈剂有烯基丁二酸(T746)、环烷酸锌(T704)等,它们与磺酸盐复合使用时会有明显的增效作用。

#### 3. 酯类

山梨糖醇单油酸酯(即司本-80)及羊毛脂等也是常用的防锈剂。羊毛脂的主要成分是高级脂肪酸与高级脂肪醇形成的酯类。

#### 4. 含氮化合物

碳数在12~14的脂肪胺及脂肪胺油酸盐具有较好的防锈性能。含氮杂环化合物作为防锈剂的重要类型是烷基取代咪唑啉及其有机酸盐(T703)以及苯并三氮唑(T706)。

### 七、抗泡添加剂

润滑油特别是含有强极性添加剂的油品(内燃机油、齿轮油),受到振荡、搅拌等作用后,不可避免地会有空气潜入油中,同时,油品本身氧化分解也会产生气体,从而在界面上形成泡沫。

润滑油产生泡沫后会使得油的润滑效果下降,管路产生气阻致使供油量不足,机件磨损加剧。对于液压油,起泡会导致液压系统压力不稳,影响正常工作。同时,由于泡沫的存在,也会促进油品的氧化,加速变质。

在润滑油中加入抗泡添加剂是减少泡沫的有效方法。目前所用的抗泡添加剂(下面简称抗泡剂)有硅油型和非硅型两类:

#### 1. 硅油型抗泡剂

这是目前最常用的一种抗泡剂,主要是二甲基硅油(T901),它又称为聚二甲基硅氧烷。其产品牌号是按粘度划分的。硅油具有用量少(仅需加1~10ppm),抗泡性、抗氧化性、抗高温性能好等优点,但其调合工艺要求严格,在酸性介质中不够稳定。硅油是一种难溶于润滑油而表面活性很强的物质。它并不能阻止润滑油生泡,但它可吸附在泡膜上,使泡膜的局部表面张力显著降低。这样泡膜便会因受力不均匀而破裂,从而缩短泡沫的存在时间。

硅油的分子结构式为:

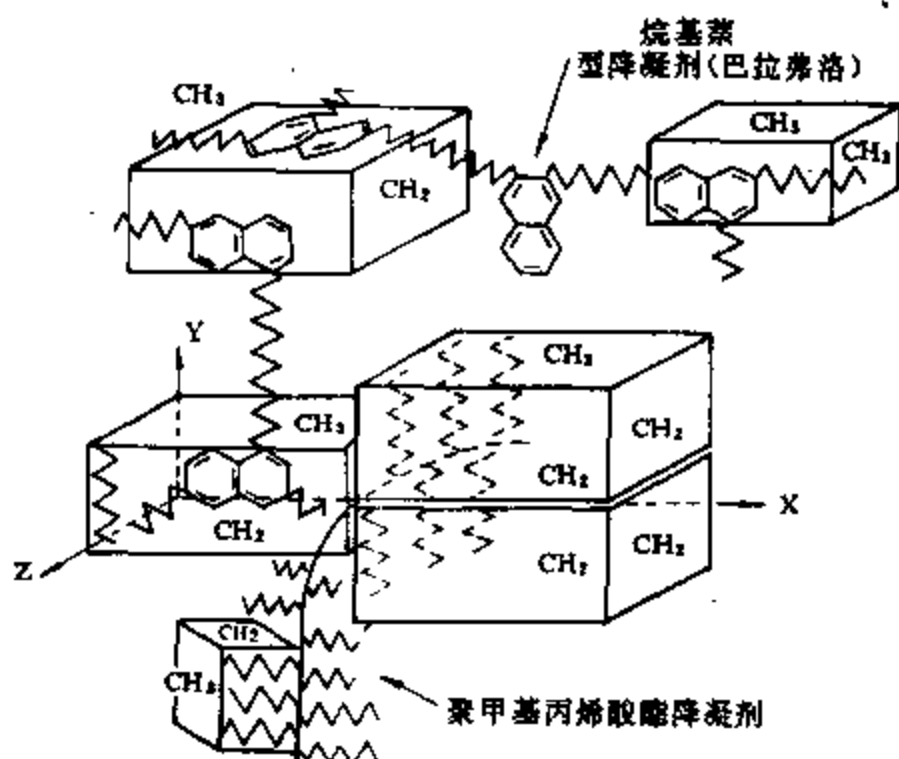
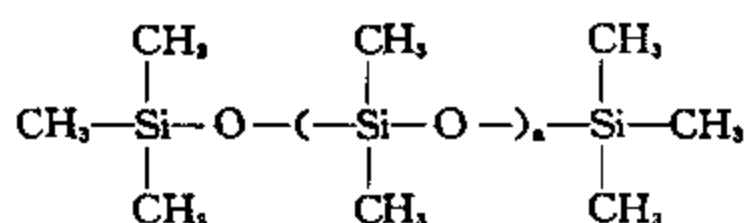
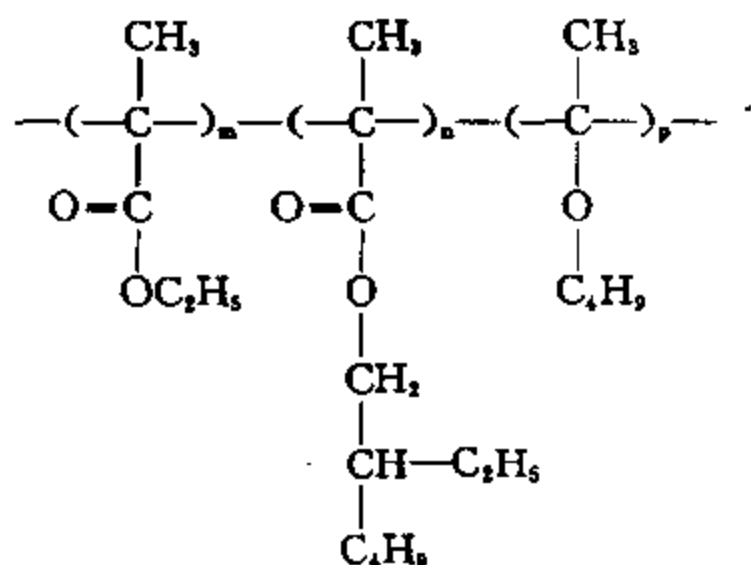


图 6-1-4 烷基萘和聚甲基丙烯酸酯降凝作用示意图



## 2. 非硅型抗泡剂(聚丙烯酸酯型)

在引发剂的存在下,丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯和乙烯基正丁醚等单体,在溶剂中经过无规共聚,可生成非硅型抗泡剂(T911、912)。其分子结构式如下:



式中  $m$ 、 $n$ 、 $p$  视反应条件及原料配比而异。

非硅型抗泡剂对各种调合技术不敏感,在酸性介质中仍保持高效,可长期储存,稳定性好。但其用量较大,在 0.001~0.07m% 之间。

## 第二节 发动机燃料添加剂

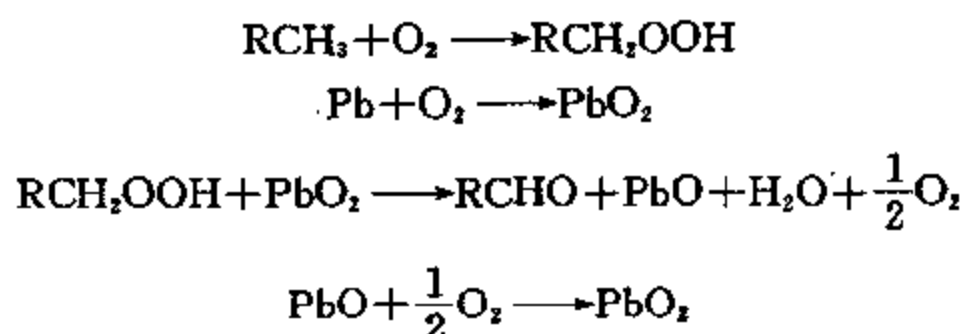
随着发动机工作条件的强化,烃类燃料本身的性能已不能全面适应使用的要求,为此,需要加入相应的添加剂以改善其某些性能。

现将我国常用的汽油、喷气燃料及柴油的添加剂分述于下。

### 一、抗爆剂

为改善汽油的燃烧性能、避免发生汽油机爆震,可采用添加抗爆剂的方法。迄今常用的汽油抗爆剂是四乙基铅。它是一种无色油状液体,性剧毒,能通过呼吸道及皮肤进入人体,使用时需加倍小心。加有四乙基铅的汽油都应染成红或蓝色,以示有毒。

四乙基铅之所以能提高汽油的抗爆性,是由于它在 200℃ 以上时即能分解产生元素铅,铅与空气中的氧作用生成二氧化铅,二氧化铅再与未燃混合气中产生的过氧化物作用,生成化学性质不活泼的有机含氧化合物和氧化铅。氧化铅再与空气中的氧化合生成二氧化铅,它又可与过氧化物作用。上述反应过程,可用下式表示:



这样,由于铅的作用减少了未燃混合气中的过氧化物,使它达不到自燃所必需的浓度,从



而消除爆震。使用四乙基铅时,在气缸中会产生铅沉积物,因此需加入一定数量导出剂以消除此类沉积物。常用的导出剂有溴乙烷、二氯乙烷和二溴乙烷等,它们可使含铅沉积物变成易挥发的卤化铅而排出。

汽油中加入四乙基铅后提高辛烷值的程度,称为汽油的感铅性。汽油的感铅性主要取决于其烃类组成,烷烃的感铅性最好,其次是环烷烃,芳香烃和烯烃最差。

由于四乙基铅有剧毒,目前各国都严格限制汽油的加铅量,并向无铅化方向发展。我国的质量标准中规定,90号车用汽油中四乙基铅含量不大于0.35g/L,对93号及97号车用汽油则要求不大于0.45g/L。

此外,还有一种甲基环戊二烯三羰基锰(MMT, Methyl cyclopentadienyl manganese tricarbonyl)抗爆剂,它没有毒性,抗爆效率很高,但由于价格较贵等原因,目前并没有广泛使用。

## 二、十六烷值改进剂

随着柴油机的广泛应用,柴油需求量日益增多,仅直馏柴油不能满足需要,需大量利用二次加工柴油,尤其是催化裂化柴油。催化裂化柴油的十六烷值普遍较低,即使与直馏柴油调合往往也不能达到规定的十六烷值指标。除用加氢、溶剂抽提等方法精制外,添加十六烷值改进剂(Cetane number improver)是一种简便易行的途径。

柴油的十六烷值改进剂主要是硝酸酯类化合物,它们较易分解成自由基或氧化物,从而可降低柴油的自然温度。各种硝酸酯十六烷值改进剂的添加效果见表6-2-1,其中常用的是硝酸异辛酯,其加入量为0.1~0.3v%。

表 6-2-1 各种硝酸酯十六烷值改进剂的添加效果

硝酸酯名称	试油原来的十六烷值	添加 0.3v% 改进剂后的十六烷值	十六烷值增值
硝酸正丙酯	34.0	40.0	6.0
硝酸异丙酯	34.0	41.0	7.0
硝酸正丁酯	34.0	40.0	6.0
硝酸异丁酯	29.0	35.5	6.5
硝酸异戊酯	34.0	40.0	6.0
硝酸异辛酯	29.0	36.8	7.8

## 三、流动性改进剂

流动性改进剂用于改善柴油的低温流动性能,降低其凝点。它的作用机理与润滑油降凝剂基本相同,由于共晶或吸附能抑制石蜡晶体的长大,阻止其形成三维网状骨架。

流动性改进剂的主要品种是乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(Ethylene-vinylacetate copolymers, 简称EVA),其分子量一般为1500~2000,其中醋酸乙烯酯含量为35~45%,在柴油中加入量一般为0.01~0.1%。其使用效果不仅取决于添加剂本身的结构,也取决于柴油的馏分组成和烃类组成。使用表明,对于此类添加剂,环烷基油较中间基油感受性好,石蜡基的较差。

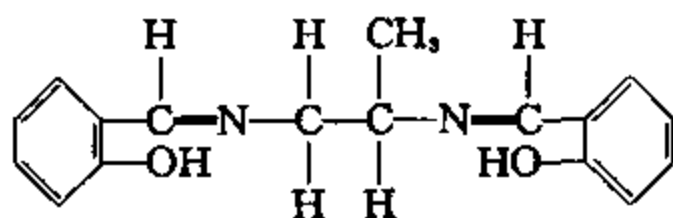
## 四、抗氧剂和金属钝化剂

抗氧剂的作用是抑制燃料氧化变质进而生成胶质,金属钝化剂是用来抑制金属对氧化反应的催化作用,通常两者复合使用。

抗氧剂又称防胶剂,在燃料中常用的是受阻酚型的添加剂,主要是2,6-二叔丁基对甲酚

(T501),它起自由基链反应终止剂的作用。

我国目前使用最多的金属钝化剂主要是N,N-二亚水杨丙二胺(T1201),这种金属钝化剂能与铜反应生成稳定的螯合物,从而抑制铜对生成胶质的催化作用。其分子结构式如下:



## 五、抗烧蚀剂

在第五章中已述及,当喷气发动机使用某些低硫喷气燃料时会发生烧蚀现象,为此,需要加入抗烧蚀剂,一般为CS<sub>2</sub>等含硫化合物。

## 六、抗静电剂

抗静电剂(Anti-static additive)是为了提高油品的电导率,从而可以迅速地消除喷气燃料在流动或运输中由于湍流的影响而产生的静电荷,使静电荷不能因大量聚集导致放电而引起火灾。

我国目前常用的抗静电剂由三个组分复合组成,即烷基水杨酸铬、丁二酸双异辛酯磺酸钙及含氮的甲基丙烯酸酯共聚物(T1501)。

## 七、防冰剂

喷气燃料在高空低温下,为防止其中的溶解水形成冰晶,需加入防冰剂(Anti-icing additive)。防冰剂一般为醇类及醇醚类化合物,它们可以增加燃料对水的溶解能力,同时在燃料中与水形成低结晶点的溶液,防止冰晶的析出,并能溶解已形成的冰晶,以保证飞机燃油管路系统正常工作。

用作防冰剂的有乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚等醇醚类化合物,以及异丙醇、乙二醇、三甘醇等醇类化合物。我国最常用的是乙二醇甲醚(T1301)。

## 八、抗磨防锈剂

由于喷气燃料本身同时还要对燃料泵起润滑作用,所以往往还需加入抗磨防锈剂。此类添加剂是含有极性基团的化合物,它可吸附在摩擦部件的表面,避免金属之间的干摩擦,从而改善燃料的润滑性能。同时它又可保护金属表面不致生锈、腐蚀。

燃料的抗磨防锈剂(T1601)主要由二聚亚油酸、酸性磷酸酯及酚型抗氧剂三者组成。

## 主要参考文献

1. 侯祥麟主编,中国炼油技术,中国石化出版社,1991。
2. 林世雄主编,石油炼制工程,(第二版),石油工业出版社,1988。
3. 李淑培主编,石油加工工艺学,中国石化出版社,1992。
4. 黄乙武编,液体燃料的性质和应用,烃加工出版社,1985。
5. 董浚修编,海滑原理及润滑油,烃加工出版社,1987。
6. 张景河等编著,现代润滑油与燃料添加剂,中国石化出版社,1991。

## 第七章 原油评价方法及我国主要原油的特点

要合理利用石油资源,就必须全面了解原油的性质。不同油田生产的原油,因组成不同往往具有不同的性质。即使在同一油田中,不同的油井、不同的采油层位,原油的性质也有差异。同时,随着原油开采的进程,其性质也是会不断变化的。对于炼油厂而言,进厂的原油常是通过管道输送,而输油管道中的原油往往是若干种原油的混合物,其混合比例又常因各油田原油生产情况的变化而变化。所以无论从油田上的原油生产或从炼油厂中的原油加工来看,都要经常对原油进行系统的分析,以便针对原油性质的变化来调整生产、输送和加工的方案。

在实验室采用规定的分离和分析方法,全面地测定原油的性质及其可能得到的成品或半成品的性质和收率,这项工作称为原油评价。通过原油评价,可以对原油性质有全面的了解,并可据此选择适当的加工方法及产品方案,使原油得到合理利用。例如低硫石蜡基原油的重馏分适合生产高粘度指数的润滑油;环烷基原油的凝点较低,适合生产低凝点的油品及道路沥青等等。

### 第一节 原油评价的内容

显然,对于原油评价的内容和方法必须有明确的统一的规定,否则就无法对各种原油进行比较。根据原油评价的目的不同,所要求评价的内容也不一样。我国把原油评价分为四类,分述于下:

#### 一、原油性质分析

其目的是在油田勘探开发过程中,及时了解单井、不同层位、集油站和油库中原油的一般性质,以便掌握原油性质变化的规律。

原油性质分析的内容包括:

1. 对未经实验室脱水的原油分析水分、含盐量和机械杂质。
2. 对脱水后原油(水分小于0.5%)测定密度、粘度、凝点(或倾点)、残炭、酸值、灰分、馏程以及硫、氮、镍、钒的含量。并根据需要测定蜡、沥青质、胶质等的含量。

#### 二、原油的简单评价

原油简单评价的目的是为了初步确定原油的类别和特征,适用于原油的普查,尤其是对地质构造复杂、原油性质多变的产油区,为不同类型的原油分别输送及利用提供依据。

其评价内容除包括原油性质分析中的全部项目外,还对原油进行简易蒸馏,每25℃或50℃切取一个窄馏分,计算其收率。同时测定其每个窄馏分的密度、凝点、苯胺点,计算其特性

因数( $K$ )和相关指数( $BMCI$ ),并由  $250\sim 275^{\circ}\text{C}$  和  $395\sim 425^{\circ}\text{C}$  两个关键馏分的密度确定原油的基属。

### 三、原油的基本评价

原油基本评价的目的是为炼厂的设计提供数据,同时也是为了使炼厂能及时了解实际进厂加工原油的性质。其主要内容包括:

1. 原油性质分析。包括密度、粘度、凝点、闪点、含蜡量、含盐量、胶质、沥青质、残炭、水分、灰分、机械杂质、元素组成(碳、氢、硫、氮)、微量金属(镍、钒、铁、铜、铅)含量、馏程及平均分子量等。

2. 原油经实沸点蒸馏,按温度切取每  $20\sim 50^{\circ}\text{C}$  的馏分和  $>500^{\circ}\text{C}$  渣油。测定每个窄馏分的密度、粘度、凝点、苯胺点、酸度或酸值、硫含量、折射率等,并计算各馏分的特性因数和相关指数等。

3. 对于炼油厂尚须根据需要将原油切割成若干宽馏分,并测定其性质。

### 四、原油的综合评价

原油综合评价的目的是为炼油厂提供生产方案参考数据。其内容最为全面,除包括原油性质分析及原油实沸点蒸馏窄馏分性质分析外,尚须分析下列性质:

汽油馏分及重整原料的性质;

喷气燃料的性质;

煤、柴油馏分的性质;

$350\sim 500^{\circ}\text{C}$  馏分的性质;

重油及渣油的性质;

$350\sim 500^{\circ}\text{C}$  之间每  $50^{\circ}\text{C}$  馏分及其脱蜡油(脱蜡温度  $-15^{\circ}\text{C}$  或  $-30^{\circ}\text{C}$ )的性质。

表 7-1-1 及 7-1-2 所列为大庆及胜利原油的实沸点蒸馏各窄馏分性质。

在上述原油评价的实验数据基础上,还可以得到实沸点蒸馏曲线、性质曲线、产率曲线和各种等值线。

#### 1. 实沸点蒸馏曲线

实沸点蒸馏曲线又称总收率-沸点曲线,此类曲线已在第三章第一节中述及,它是以馏出温度( $^{\circ}\text{C}$ )为纵坐标、以相应的馏出总收率( $\text{m}\%$ )为横坐标而绘得。从实沸点蒸馏曲线可以得出在某个温度范围内的直馏馏分的大致收率。大庆原油和胜利原油的实沸点蒸馏曲线见图 7-1-1 及图 7-1-2。

#### 2. 性质曲线

性质曲线又称中百分比曲线,通常与实沸点蒸馏曲线画在同一张图上(如图 7-1-1、7-1-2)。由于实沸点蒸馏窄馏分的性质是其中各组分性质的平均值,所以就近似地假定这个平均值相当于该窄馏分馏出一半时的性质。这样,以窄馏分的各种性质为纵坐标,以馏出该窄馏分一半时的质量收率为横坐标,即可得中百分比曲线即性质曲线。例如,表 7-1-1 中大庆原油实沸点蒸馏的第六个窄馏分是从总收率  $16.00\%$  开始到  $19.46\%$  结束,因而其相对密度  $d_4^{20} = 0.8161$ 、粘度  $\nu_{20} = 4.14\text{mm}^2/\text{s}$  等性质可以认为是相当于总收率为  $(16.00 + 19.46)/2$  即  $17.73\%$  时的性质。这样,利用实沸点蒸馏曲线和性质曲线,可以大体估计具有某个沸点范围的馏分的性质。但需指出,此类性质曲线是有一定局限性的,因为石油馏分的性质并不是简单可

表 7-1-1 大庆(萨尔图)原油实沸点蒸馏及窄馏分性质

馏分号	沸点范围 ℃	占原油 m%		d <sub>40</sub> <sup>0</sup>	d <sub>10</sub> <sup>0</sup>	运动粘度 (mm <sup>2</sup> /s)			凝点 ℃	苯胺 点 ℃	酸度 mgKOH /100mL	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>30</sup>	M	K	VGC	结 构 族 组 成				
		每馏 分 收率	总收率			20℃	50℃	100℃									% C <sub>T</sub>	% C <sub>N</sub>	% C <sub>A</sub>	R <sub>N</sub>	R <sub>A</sub>
1	初馏~112	2.98	2.98	—	0.7108	—	—	—	—	0.98	1.3995	—	98	—	—	—	—	—	—	—	
2	112~156	3.15	6.13	—	0.7461	0.89	0.64	—	—	1.58	1.4172	—	121	12.0	—	—	—	—	—	—	
3	156~195	3.22	9.35	—	0.7699	1.27	0.87	—	-55	2.67	1.4350	—	143	12.0	—	—	—	—	—	—	
4	195~225	3.25	12.60	—	0.7958	2.03	1.26	—	-41	3.02	1.4445	78	172	11.9	—	—	—	—	—	—	
5	225~257	3.40	16.00	—	0.8092	2.81	1.63	—	-24	2.74	1.4502	—	194	12.0	—	—	65	29	6.0	0.72 0.14	
6	257~289	3.46	19.46	—	0.8161	4.14	2.26	—	-9	3.65	1.4560	125	217	12.1	—	—	70	21.5	8.5	0.61 0.23	
7	289~313	3.44	22.90	—	0.8173	5.93	3.01	—	4	4.39	1.4565	—	246	12.3	—	—	75	17.5	7.5	0.54 0.20	
8	313~335	3.37	26.27	—	0.8251	8.33	3.84	1.73	13	7.18	1.4612	157	264	12.3	—	—	75	16.5	8.5	0.59 0.24	
9	335~355	3.45	29.72	0.7985	0.8348	—	4.99	2.07	22	7.98	—	—	292	12.3	0.781	0.781	77	15	8.0	0.58 0.25	
10	355~374	3.43	33.15	0.8000	0.8363	—	6.24	2.51	29	0.08 <sup>①</sup>	—	184	299	12.5	0.780	0.780	76	16	8.0	0.65 0.25	
11	374~394	3.35	36.50	0.8040	0.8396	—	7.70	2.86	34	0.09	—	—	328	12.5	0.782	0.782	77	16	7.0	0.77 0.21	
12	394~415	3.55	40.05	0.8123	0.8479	—	9.51	3.33	38	0.22	—	206	349	12.5	0.791	0.791	74	18.5	7.5	0.82 0.28	
13	415~435	3.39	43.44	0.8187	0.8536	—	13.34	4.22	43	0.12	—	—	387	12.6	0.794	0.794	76.5	14	9.5	0.75 0.44	
14	435~456	3.88	47.32	0.8686	0.8686	—	21.92	5.86	45	0.06	—	238	420	12.5	0.809	0.809	71.5	18.5	10	1.25 0.50	
15	456~475	4.05	51.37	0.8732	0.8732	—	—	7.05	48	0.05	—	—	438	12.5	0.811	0.811	72	17	11	1.21 0.57	
16	475~500	4.52	55.89	0.8786	0.8786	—	—	8.92	52	0.03	—	282	—	12.6	0.815	0.815	—	—	—	—	
17	500~525	4.15	60.04	0.8832	0.8832	—	—	11.52	55	0.03	—	—	—	12.6	0.819	0.819	—	—	—	—	
渣油	>525	38.5	98.54	—	0.9357	—	—	—	41 <sup>①</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
损失		1.46	100.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

①以下为酸值 mgKOH/g: ②为软化点

表 7-1-2 胜利混合原油的实沸点蒸馏及窄馏分性质

馏分号	沸点范围 °C	占原油 m%		密度 (g/cm <sup>3</sup> )	运动粘度 (mm <sup>2</sup> /s)			凝点 °C	苯胺点 °C	酸度 mgKOH/100mL	硫含量 m%	氮含量 ppm	$n_D^{20}$	K	BMCI	VGC
		每馏分 收率	总收率		20°C	50°C	100°C									
1	初馏~114	3.10	3.10	0.7087	—	—	—	—	—	1.82	0.001	2	1.4000	—	—	—
2	114~154	2.95	6.05	0.7608	—	—	—	—	—	2.19	0.01	2	1.4201	11.77	25.4	—
3	154~189	3.36	9.41	0.7725	1.31	—	—	—	—	4.13	0.04	3	1.4402	11.94	20.8	—
4	189~222	3.12	12.53	0.8118	2.14	1.31	—	—	60.2	4.86	0.1	4	1.4539	11.65	31.5	—
5	222~248	3.13	15.66	0.8186	3.15	1.80	—	<-30	68.2	8.75	0.19	26	1.4575	11.79	28.9	—
6	248~278	3.14	18.80	0.8185	4.49	2.35	—	-14	76.4	13.61	0.25	65	1.4590	12.00	23.8	—
7	278~293	3.13	21.93	0.8162	6.33	3.08	—	-3	83.3	13.52	0.24	93	1.4574	12.20	19.1	—
8	293~306	3.12	25.05	0.8166	7.10	3.79	—	1	90.2	13.97	0.23	127	1.4581	12.30	17.1	—
9	306~325	3.13	28.18	0.8302	10.80	4.63	—	12	90.6	21.47	0.27	267	1.4646	12.21	21.2	—
10	325~342	3.15	31.33	0.8401	—	5.77	—	18	97.3	0.36①	0.34	359	1.4523②	12.19	23.4	—
11	342~352	3.24	34.57	0.8440	—	—	2.91	29	91.1	0.33	0.39	541	1.4566	12.22	23.5	0.788
12	352~400	3.24	37.81	0.8535	—	—	3.95	33	—	0.22	0.30	555	1.4589	12.27	24.4	0.795
13	400~417	3.17	40.98	0.8613	—	—	4.46	39	—	0.21	0.39	637	1.4623	12.36	24.6	0.803
14	417~432	3.22	44.20	0.8674	—	—	5.05	42	—	0.27	0.43	774	1.4675	12.37	25.8	0.809
15	432~446	3.29	47.49	0.8748	—	—	6.19	43	—	0.28	0.37	909	1.4714	12.35	27.8	0.816
16	446~460	3.31	50.80	0.8858	—	—	7.61	46	—	0.27	0.40	1026	1.4759	12.28	31.7	0.827
17	460~474	3.49	54.29	0.8942	—	—	9.11	48	—	0.32	0.51	1155	1.4793	12.25	34.4	0.835
18	474~496	3.35	57.64	0.8940	—	—	10.67	49	—	0.39	0.63	1481	1.4830	12.35	32.8	0.832
	>496	42.36	100.00	0.9519	—	—	626.3	—	—	—	1.37	—	—	—	—	—

①以下为酸值 mgKOH/g; ②以下为  $n_D^{20}$

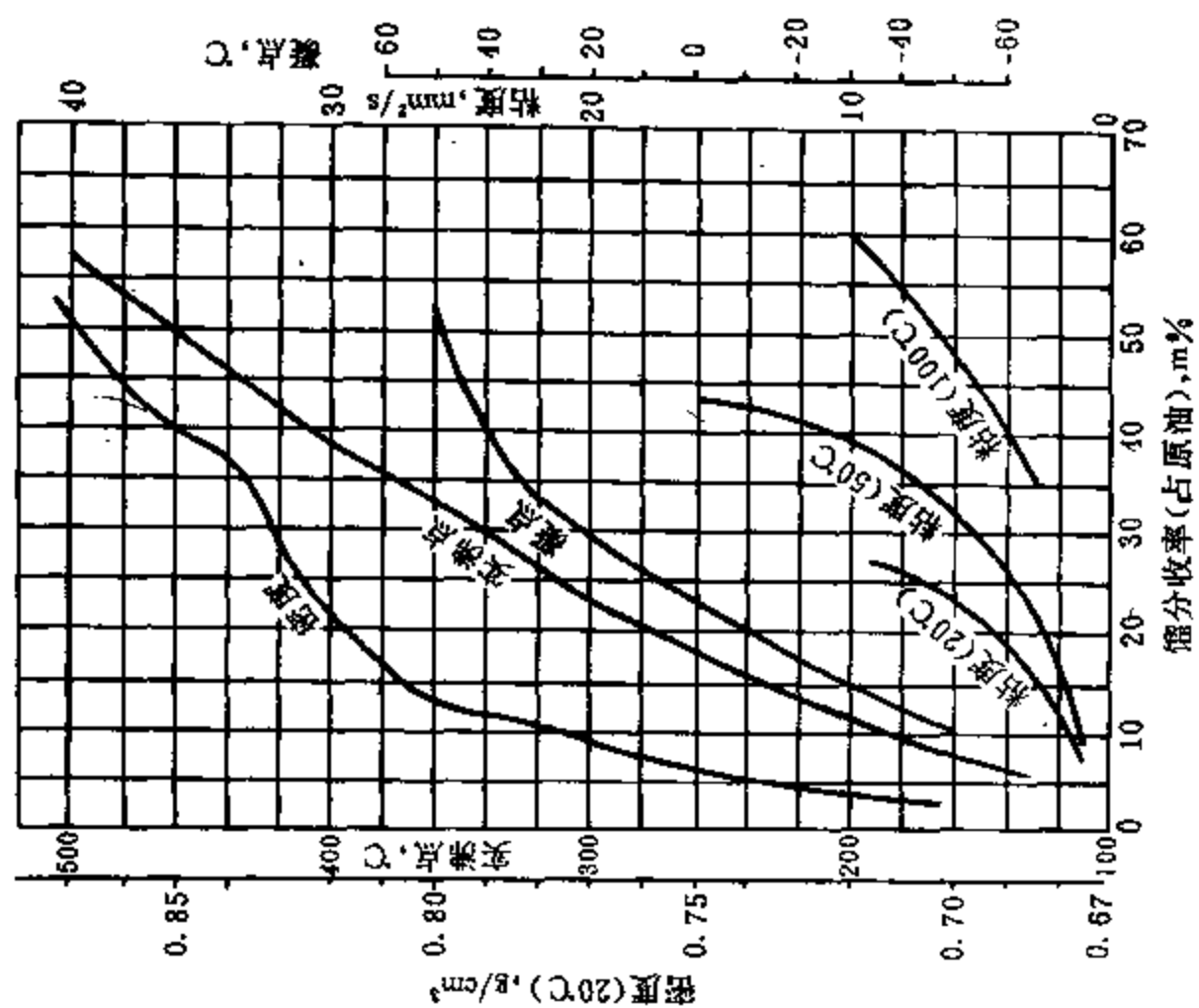


图 7-1-1 大庆原油实沸点蒸馏曲线及各馏分的性质曲线

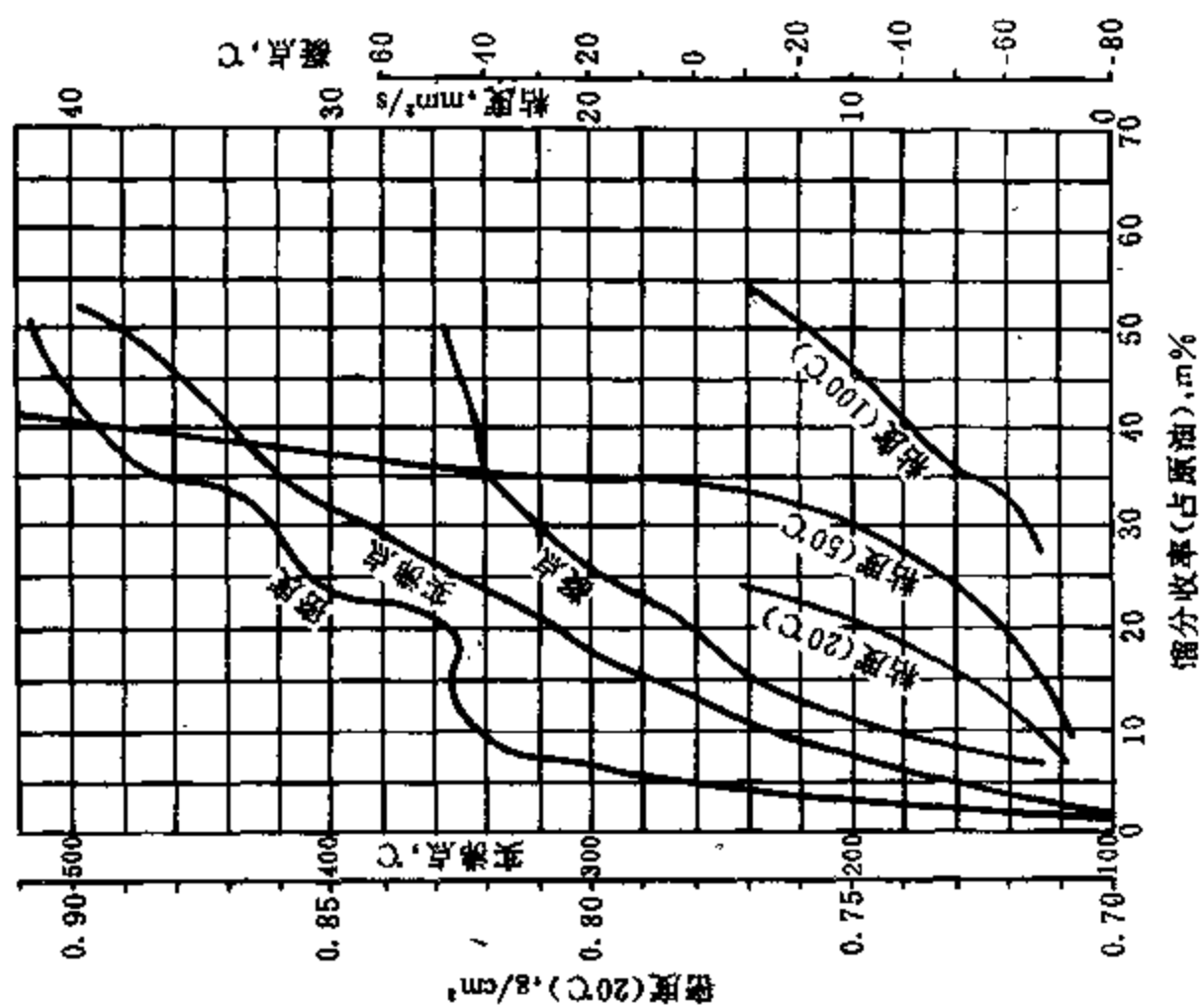


图 7-1-2 胜利原油实沸点蒸馏曲线及各馏分的性质曲线

加的,所以,根据窄馏分性质绘制的曲线并不能准确地表示宽馏分的性质。

### 3. 产率曲线

产率曲线又称收率曲线。为表示某一宽馏分的产率与其性质的关系,常用产率曲线表示。产率曲线的纵坐标是宽馏分的各种理化性质,横坐标是相应的宽馏分占原油的质量产率。在制作重油产率曲线时,是以实沸点蒸馏的釜底残油为基础,依次将相邻的窄馏分按其占原油收率的比例逐个掺入,便可得到占原油不同产率的重油试样。然后,测定这一系列产率不同的重油的各种性质,以此性质为纵坐标,以重油产率为横坐标,即可绘得重油产率曲线。图 7-1-3 为大庆原油的重油产率曲线。同理,还可制作其它产品的产率曲线。产率曲线与表示窄馏分平均性质的中百分比曲线不同,它表示的是实测的累积数据,因而能较准确地表明在该产率下宽馏分油品的各种性质。

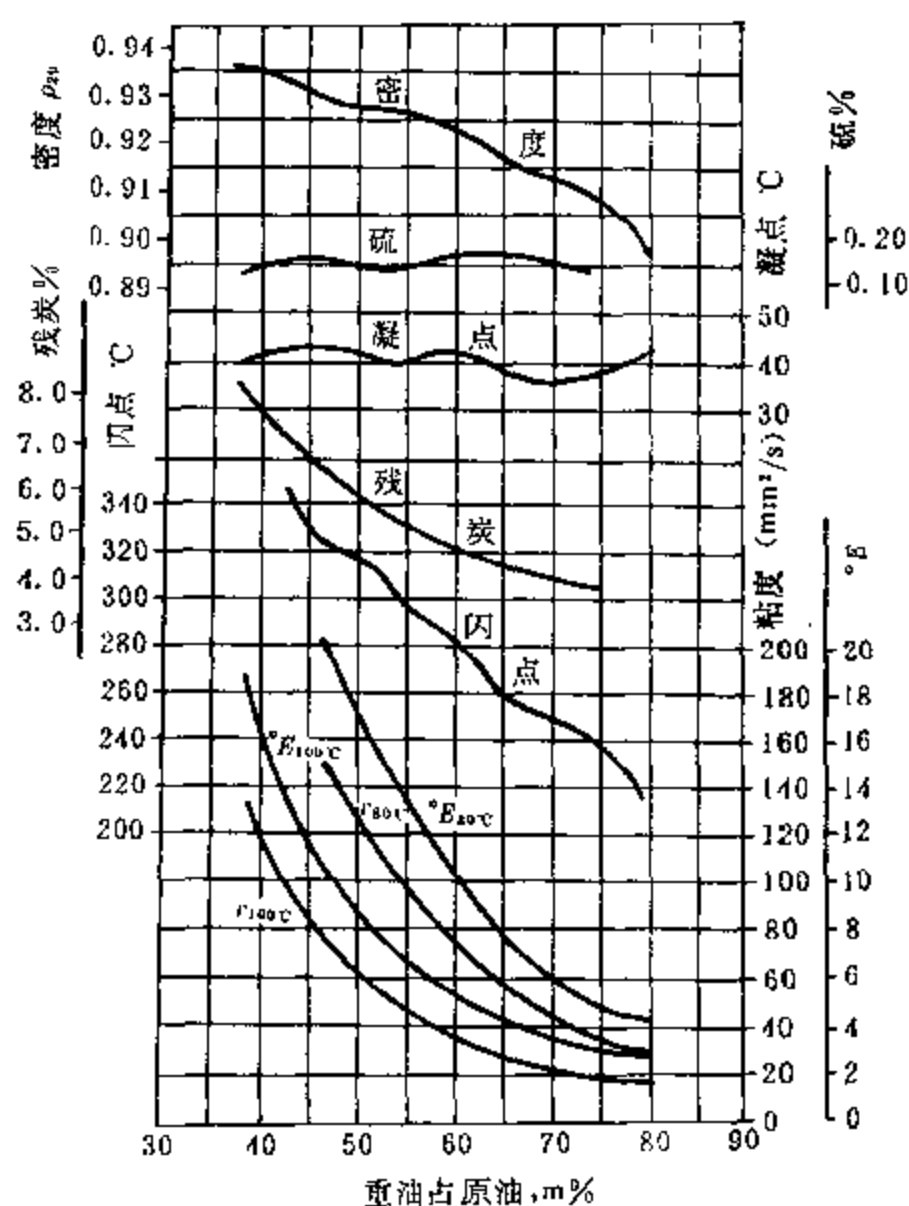


图 7-1-3 大庆原油重油产率曲线图

### 4. 等值线

在进行原油评价时,往往要切取各种窄馏分和宽馏分,并测定其性质,以作为制订加工方案的依据。利用在大量实验数据基础上制作的等值线,可以很方便地估计某一温度范围馏分的性质。等值线的作法是以横坐标表示馏分开始馏出时的温度,纵坐标表示馏分终止时的温度。在图中画一  $x=y$  的对角直线,把开始馏出温度及终止馏出温度不同但某个性质的数值相同的点连在一起,所得的直线或曲线即为该原油某个性质的等值线。图 7-1-4、7-1-5、7-1-6、7-1-7 为大庆原油中间馏分的密度、凝点、及粘度的等值线。例如,对于大庆原油 250~350℃ 馏分,从上述四张图上,在纵坐标为 350℃、横坐标为 250℃ 处,可分别查得 20℃ 密度约为 0.82g/cm³, 20℃ 运动粘度约为 5.7mm²/s, 50℃ 运动粘度约为 2.9mm²/s, 凝点约为 5℃。此外,还可利用同样



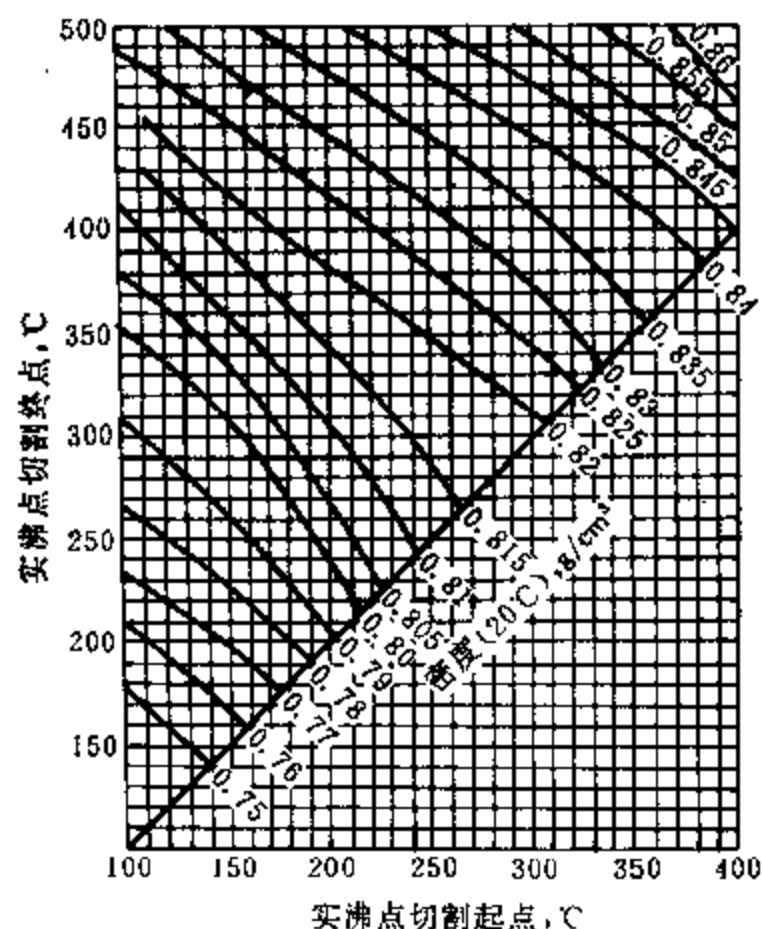


图 7-1-4 大庆原油中间馏分的密度

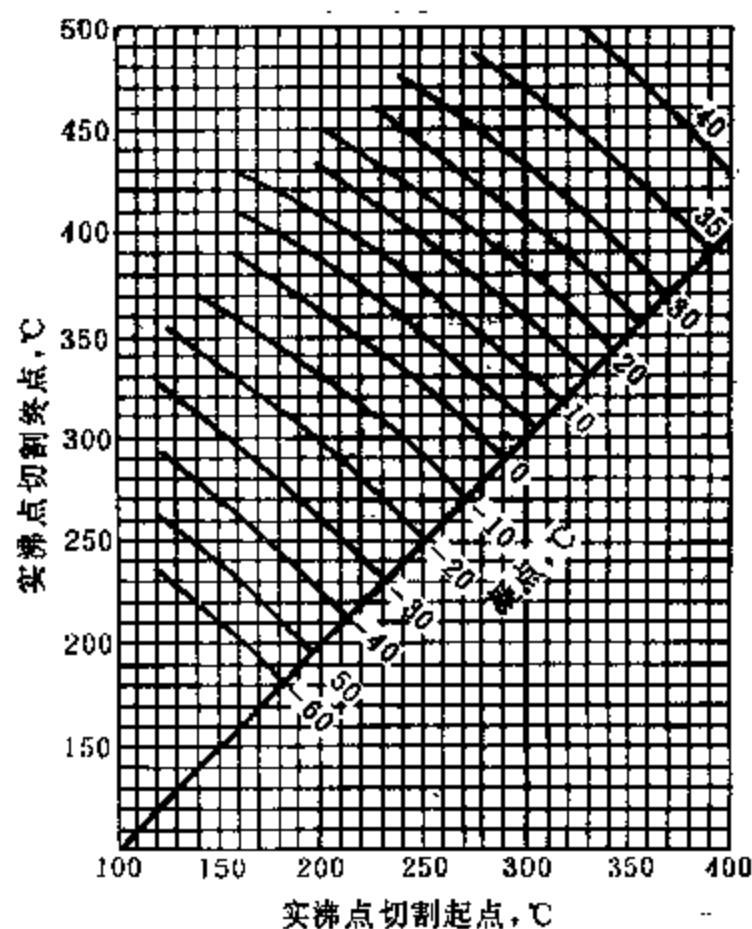


图 7-1-5 大庆原油中间馏分的凝点

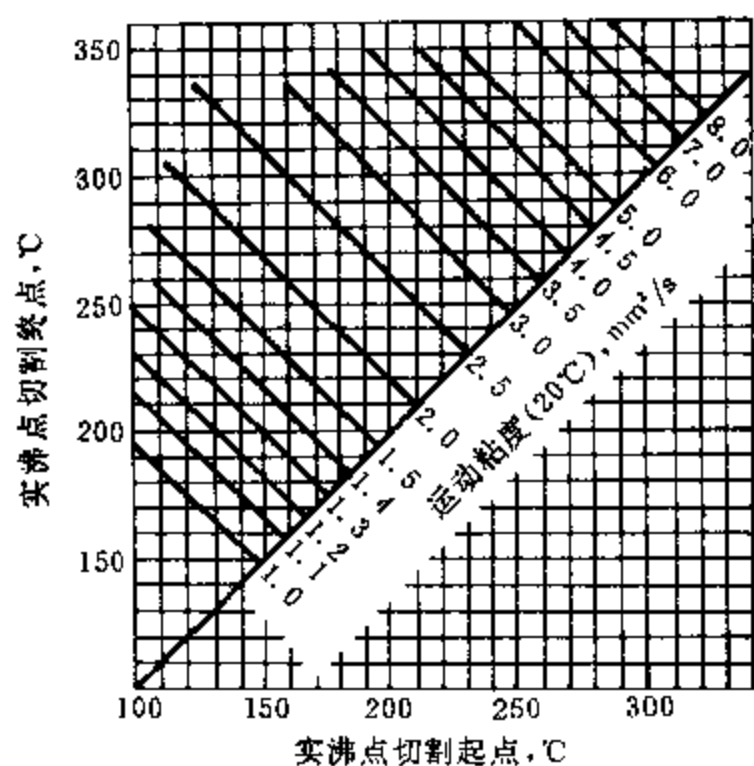


图 7-1-6 大庆原油中间馏分的粘度(20°C)

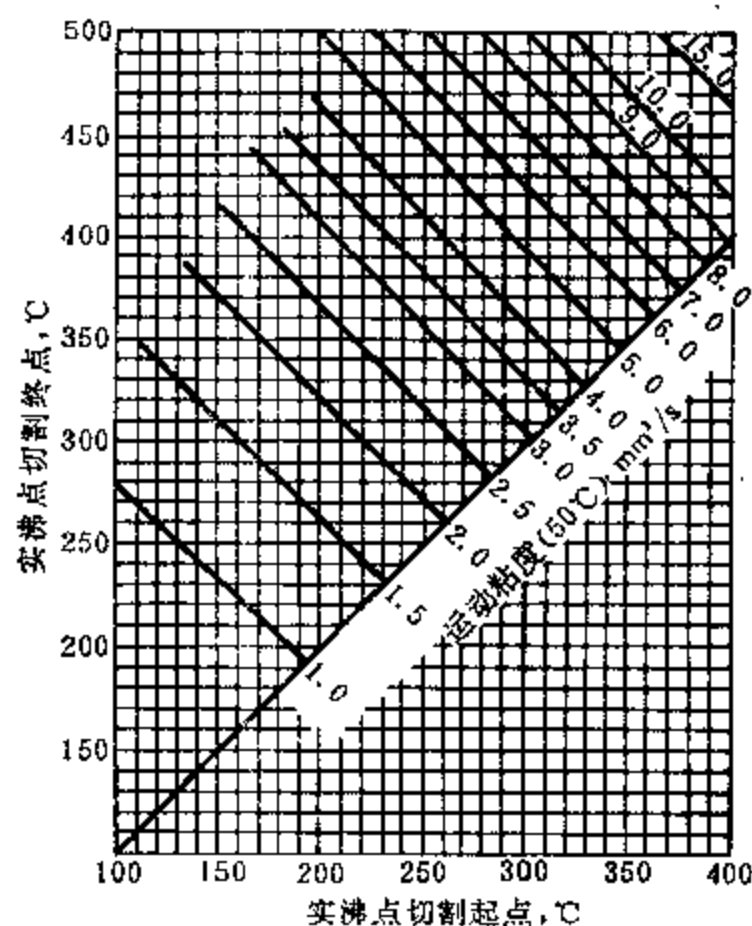


图 7-1-7 大庆原油中间馏分的粘度(50°C)

方法制作含硫量、苯胺点、辛烷值等性质的等值线图。据验算,由图取得的值与实测值之间的绝对误差,对密度为  $0.01 \sim 0.02 \text{ g/cm}^3$ ,对粘度一般小于  $0.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,对凝点一般小于  $2^\circ\text{C}$ ,对硫含量一般小于  $0.05\%$ ,但当馏分较宽时其误差较大。

## 第二节 我国主要原油的性质及特点

我国目前已有十几个油区,每个油区又包括几个至几十个油田,其中以大庆、胜利、辽河、

新疆、中原、华北等油区的产量最大。主要原油的一般性质见表 1-1-1。

我国的原油大致可以分为三种类型：

### 第一类，石蜡基原油

我国此类原油的产量最多。大庆、中原、吉林等老油区，以及新开发的新疆吐鲁番-哈密油区所产的都属石蜡基原油。它们一般具有含硫低、镍和钒含量不高、残炭低、无庚烷沥青质、含蜡高、凝点高等特点。此外，还有一些原油如华北原油，在分类上虽属石蜡基，但其某些馏分，尤其重油部分并不都具备石蜡基油的特性。这类原油具有含蜡多、凝点高的石蜡基原油特征，而其残炭、胶质、镍含量比一般石蜡基原油的高。

### 第二类，中间基与石蜡-中间基原油

这类原油与第一类原油相比，蜡含量较低，镍含量一般稍高，如胜利、辽河、大港等原油，其产量少于石蜡基原油。

### 第三类，环烷和环烷-中间基原油

属于此类的有孤岛、单家寺(胜利油区)、羊三木(大港油区)、高升(辽河油区)等原油。这类原油产量较前两类原油的少，大多是密度大于  $0.93\text{g/cm}^3$  的重质原油，含蜡不多，凝点较低，胶质、残炭、酸值和镍含量都较高。

现将我国几个主要油区原油的特点分述如下：

## 一、大庆油区原油

大庆油区位于我国东北松辽盆地，是目前我国最大的产油区，自开采以来原油性质比较稳定，其中各油田所产原油的性质基本接近，大庆原油的主要特点是含蜡多(26.2m%)、凝点高(30℃)、残炭、硫及金属含量都较低、不含庚烷沥青质，属于低硫石蜡基原油。

## 二、胜利油区原油

胜利油区位于山东省渤海之滨的黄河三角洲地带，为我国第二大油区。该油区地质构造复杂，内有胜坨、东辛、孤岛、孤东等几十个油田，各油田的原油性质差别很大。胜利油区所产原油大部分属于含硫原油，即硫含量在 0.5m% 以上，尤以孤岛原油的含硫量最高(达 2.09%)。同时，其胶质含量、残炭值、镍含量也较高。就原油的基属而言，胜坨和孤岛原油分别属于中间基及环烷-中间基，也有的原油属于石蜡基或环烷基。胜利油区除已开采多年的孤岛重质原油( $d_{4}^{20}$  约为 0.95)外，近年来又陆续开发了一些新的重质原油，如单家寺原油、草桥原油等，这些原油是属于环烷基的，它们的相对密度  $d_{4}^{20}$  都超过 0.97。

胜利油区的原油除一部分就近加工外，大部分原油用输油管分别输送到黄岛港和仪征港，然后再经水路运至南方及沿长江各炼油厂进行加工。管输到仪征港的混合原油称为鲁宁管输原油，其中以胜利原油为主，同时还混有部分中原原油，所以它与管输到黄岛港再装油船海运的原油在性质上是有差别的。

## 三、辽河油区原油

辽河油区地处辽河盆地，其产量目前在各油区中位居第三，现已开发的油田有 10 个以上，其中以欢喜岭、曙光、兴隆台、大民屯、高升、沈阳油田的产量较多。

辽河油区各油田的原油性质相差甚大。各油田原油的含硫量都不高，都小于 0.5m%。但就原油基属而言，既有属于石蜡基的原油(大民屯原油)，又有属于环烷基的(欢喜岭原油)、中

间基的(曙光原油)及其它类别的。

辽河油区所产原油中高升、欢喜岭等原油属于残炭、酸值、和镍含量都较高的重质原油,而且其产量呈增加的趋势,因此辽河混合原油逐年变重,轻馏分含量减少,酸值和镍含量增大。

辽河油区中新开发的沈阳原油属于低硫石蜡基原油,其凝点高达 45℃,含蜡量为 46.1m%,是国内少有的高含蜡原油,是裂解制造乙烯及提供石蜡及微晶蜡产品的很好原料。

#### 四、新疆油区原油

新疆油区位于我国西北部,包括北疆的准噶尔盆地、东疆的吐鲁番-哈密盆地及南疆的塔里木盆地。目前已开发的主要油区在准噶尔盆地。

新疆原油随油田分布不同而性质差异很大。在北疆准噶尔盆地所产原油,大部分属于低硫、石蜡-中间基,也有部分凝点低至-40℃左右的中间基低凝原油,是制取低凝油品的极好原料。此外,近年来还开发了  $d_{4}^{20}$  约为 0.93 的九区重质原油,属于环烷-中间基的。准噶尔盆地外输混合原油的特点是蜡含量和凝点较低、硫及氮含量较少、轻馏分较多。

在吐鲁番-哈密盆地已找到鄯善等新油田,所产原油大多属于低硫石蜡基的,其密度较小,所含轻馏分较多,>500℃减压渣油收率仅为 15m%左右,镍含量极低,胶质的含量很少,不含庚烷沥青质。

塔里木盆地目前仍主要处于勘探阶段,现已开发的有盆地北缘的依奇克里克油田、盆地西部的柯克亚油田以及近期发现的塔北轮南油田。轮南原油是属于含硫石蜡-中间基的,其硫含量约为 0.75m%。与我国其他地区的原油显著不同,轮南原油中钒的含量远大于镍的含量,钒为 64ppm,而镍为 6ppm,镍/钒比不到 0.1,这方面表现出海相生油的特征。

#### 五、中原油区原油

中原油区位于河南省、山东省交界处,共有文留、濮城、文明寨、卫城等油田,其中以文留、濮城油田为主。外输的中原混合原油属含硫、石蜡基原油,硫含量约为 0.5m%,密度、粘度、胶质含量及残炭都比较低,所含轻馏分较多,<200℃的馏分达 18m%左右,是我国少有的轻质原油。

#### 六、华北油区原油

华北油区地处冀中平原,以任丘油田为代表。华北原油的凝点高(36℃),蜡含量高,属于低硫石蜡基原油。但原油的残炭为 6.7m%,胶质含量为 22m%,都比较高。

除上述主要油区外,我国大陆还有大港、吉林、南阳、长庆、江汉、江苏、青海、玉门、延长等十几个中小型油区,其原油性质见表 7-1-3。其中长庆、青海及延长原油较轻、密度较小,江汉原油的硫含量最高,达 1.83m%。和我国的主要原油相似,这些原油的特点也大多是蜡含量高、凝点高、硫含量低。

此外,近 10 年来在我国沿海大陆架进行大量的油气勘探工作,在南海、东海、渤海湾等地区均发现有油气显示或工业性油流,这些原油的性质各异。现已规模开采的有南海惠州油田和渤海埕北油田等,惠州原油属于密度较小、硫和重金属含量极低的轻质低硫石蜡基原油,其<200℃馏分约占 30m%,而>500℃渣油仅为 10m%左右。埕北原油则属重质的低硫环烷基原油,其<200℃馏分仅有 2.5m%,>500℃渣油约占一半。

根据上列情况以及第一章中所述,可以看出,我国大部分原油的组成具有如下的特点:

表 7-1-3 我国其他油区(田)原油的主要性质

油区名称	大庆	吉林	南阳	长庆	江汉	江苏	青海 <sup>①</sup>	玉门	延长	四川	广西百色	吐哈	塔北轮南	南海惠州	渤海埕北
取样年份	1982	1987	1979	1978	1975	1982	1981	1972	1981	1958	1987	1991	1991	1991	1985
原油性质															
密度(20℃), g/cm <sup>3</sup>	0.8697	0.8572	0.8572	0.8456	0.8735	0.8450	0.8368	0.8662	0.8321	0.8413	0.8649	0.8197	0.8651	0.7987	0.9520
API度	30.4	32.8	32.8	35.0	29.7	35.1	36.3	37.1	37.7	35.8	31.3	40.2	31.4	44.6	16.6
凝点,℃	23	18	38	17	26	40	35	8	-3	30	33	16.5	-10	24	0
蜡含量,m%	11.6	24.8	23.5	10.2	10~18	37	25.3	16.1	13.6	17.1	22.4	18.6	11.5	10.8	6.3
硫,m%	0.13	0.09	0.17	0.08	1.83	0.18	0.27	0.13	0.09	0.03	0.17	0.03	0.75	0.03	0.41
残炭,m%	2.9	3.0	2.9	2.3	4.7	3.8	2.6	4.9	1.2	1.1	3.5	0.9	4.2	0.6	8.5
镍,ppm	7.0	2.5	—	1.8	12.0	10.9	6.6	—	0.3	—	51	<0.1	6.0	0.3	36.2
钒,ppm	0.1	0.03	0.1	0.4	0.4	0.1	0.2	—	0.2	—	0.42	<0.1	64.0	0.1	1.8
原油分类	低硫、 中间基	低硫、 石蜡基	低硫、 石蜡基	低硫、中间 -石蜡基	含硫、 石蜡基	低硫、 石蜡基	低硫、 石蜡基	低硫、石蜡 -中间基	低硫、 石蜡基	低硫、 石蜡基	低硫、 石蜡基	低硫、 石蜡基	含硫、石蜡 -中间基	低硫、 石蜡基	低硫、 环烷基

① 杂斯库勒混合原油。

- (1)常压馏出的轻质油收率较低,减压馏分及减压渣油收率较高;
- (2)原油中烷烃包括正构烷烃的含量较多,因此蜡含量、凝点和  $H/C$  都较高;
- (3)含硫量较低,含氮量较高;
- (4)镍含量一般,而钒含量极低, $Ni/V$  比大多大于 1;
- (5)减压渣油中胶质的含量很高,而庚烷沥青质的含量很低。

### 主要参考文献

- 1. 侯祥麟主编,中国炼油技术,中国石化出版社,1991。
- 2. 林世雄主编,石油炼制工程(第二版),石油工业出版社,1988。
- 3. 石油化工科学研究院,中国原油的评价,1985。
- 4. 陆婉珍、张寿增,石油学报,(1),92(1980)。

# 下篇 石油加工过程 的化学原理



## 第八章 热 转 化

如前所述, 社会对石油产品的需求中内燃机燃料约占 50%, 而一般原油中低于 350°C 的馏分仅占 20~30%, 因此, 单纯靠蒸馏是无法从数量上满足需要的。从质量上看也是如此, 如车用汽油的辛烷值要求 MON 至少为 80, 而直馏汽油的 MON 大多在 40~50, 也有相当差距。这说明必须对石油进行各种各样的二次加工, 以期获得更多、质量更好的内燃机燃料和其它产品。

在众多的石油加工过程中, 热裂化过程出现得最早。这是一种单纯依靠加热提高反应温度, 以使重质油裂化为汽油和柴油的方法。热裂化过程是在 1913 年实现工业化的, 在 1920 至 1940 年间, 随着汽车工业的发展汽油需求量激增, 此过程得到了较大的发展。至 40 年代, 热裂化逐渐被催化裂化所取代。

但至今石油的热加工仍占有重要地位。烃类高温热解为石油化学工业提供了大量富含烯烃的原料, 可进一步加工成各种合成材料; 而减粘裂化和焦化则是重油加工的重要过程, 其主要产物是中间馏分(催化裂化原料)、燃料油或石油焦。

### 第一节 烃类的热转化反应

石油的化学组成是极其复杂的, 各类烃在受热条件下的反应也各不一样。下面分别讨论各种烃类的热转化反应。

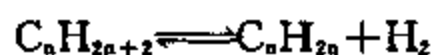
#### 一、烷烃的热转化反应

烷烃的热转化反应主要是断链和脱氢。

1. 断链反应 这是烷烃分子中 C—C 键断裂所致, 产物分子中的碳原子数减少, 其通式如下:

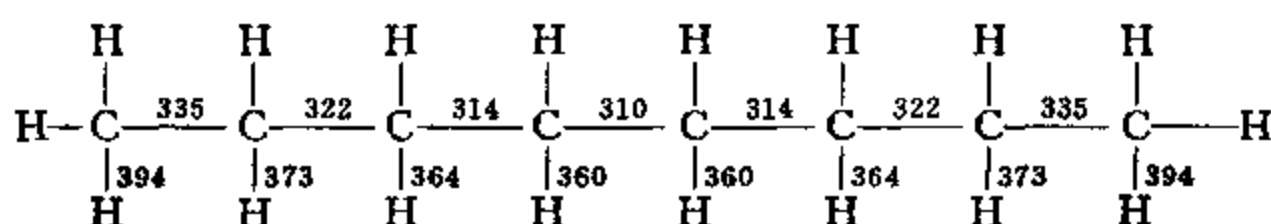


2. 脱氢反应 这是烷烃分子中 C—H 键断裂所致, 产物分子中的碳原子数保持不变, 其通式如下:



一般认为脱氢反应是可逆反应, 断链反应是不可逆反应。但有些不可逆反应进行到某一转化率时, 反应的速率变得极小, 甚至接近于零, 与可逆反应的平衡状态类似。有人认为, 此时可套用研究可逆反应的方法来计算其化学平衡。烷烃的断链反应即属于这一类反应。

烷烃的断链和脱氢都是强吸热反应, 从表 8-1-1 及下式各种键能(kJ·mol<sup>-1</sup>)数据可以看出:





- (1) C—H 键的键能大于 C—C 键的,因之后者更易于断裂。
- (2) 长链烷烃中,越靠近中间处,其 C—C 键能越小,也就越容易断裂。
- (3) 随着分子量的增大,烷烃中的 C—C 键及 C—H 键的键能都呈减小的趋势,也就是说它们的热稳定性逐渐下降。
- (4) 异构烷烃中的 C—C 及 C—H 键能都小于正构烷烃,说明异构的更易于断链和脱氢。
- (5) 烷烃分子中叔碳上的氢最容易脱除,其次是仲碳上的,伯碳上的氢最难脱除。

表 8-1-1 烷烃中的键能

键	键能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键	键能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	360	$\text{CH}_3-\text{H}$	431
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$	335	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	410
$n\text{-C}_3\text{H}_7-n\text{-C}_3\text{H}_7$	318	$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{H}$	394
$n\text{-C}_4\text{H}_9-n\text{-C}_4\text{H}_9$	310	$i\text{-C}_4\text{H}_9-\text{H}$	390
$t\text{-C}_4\text{H}_9-t\text{-C}_4\text{H}_9$	264	$t\text{-C}_4\text{H}_9-\text{H}$	373

大家知道,运用化学热力学定律可以确定反应进行的可能性、最大转化程度和产物的平衡浓度。化学反应的热力学可能性决定于反应过程的摩尔吉布斯自由能变  $\Delta G_m$  的大小。而一般又可近似地用标准摩尔吉布斯自由能变  $\Delta G_m^\ominus$  来判断。即认为:  $\Delta G_m^\ominus$  的负值越大,表示反应达到平衡时生成物越占优势,或者说反应物的平衡转化率越高,反应可能向正方向进行的程度越大。  $\Delta G_m^\ominus$  若是正值,并不说明反应不能进行,只表明平衡转化率比  $\Delta G_m^\ominus$  是负值的要小,反应可能向正方向进行的程度较小。但若  $\Delta G_m^\ominus$  是一个很大的正值,则反应正向进行的程度就极小了。这样,我们便可以根据反应的  $\Delta G_m^\ominus$  值的大小来比较各种烷烃脱氢和断链反应的难易程度。

从表 8-1-2 中的  $\Delta G_m^\ominus$  值可见,断链反应与脱氢反应相比,前者的一  $\Delta G_m^\ominus$  较大,这表示从热力学看断链反应的可能性大于脱氢反应。而且随着烷烃分子量的增大,断链反应的优势更甚。

表 8-1-2 正构烷烃于 1000K 的热解反应的标准摩尔吉布斯自由能变  $\Delta G_{m,1000}^\ominus$

脱氢反应	$\Delta G_{m,1000}^\ominus, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	断链反应	$\Delta G_{m,1000}^\ominus, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	40.0	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	-54.0
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	8.88	$\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_4$	-69.1
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	-9.55	$\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	-42.4
$\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$	-5.95	$\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{CH}_4$	-69.2
$\text{C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2$	-8.09	$\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$	-61.2
$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$	-7.42	$\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	-42.8
		$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{CH}_4$	-70.2
		$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$	-60.2
		$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$	-60.5
		$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	-43.3

表 8-1-3 中的数据说明,在 500°C 时,正辛烷的断链反应在热力学上已有较大的可能性,但其脱氢的可能性很小;而当温度高达 700°C 时,脱氢反应的可能性则明显增大。

表 8-1-3 在不同温度下正辛烷热解反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$



温 度 °C	断链反应(1)		脱氢反应(2)	
	$\Delta_r G_m^\ominus, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_p$	$\Delta_r G_m^\ominus, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_p$
500	-13.0	7.54	3.02	0.61
700	-24.3	20.1	-10.03	3.46

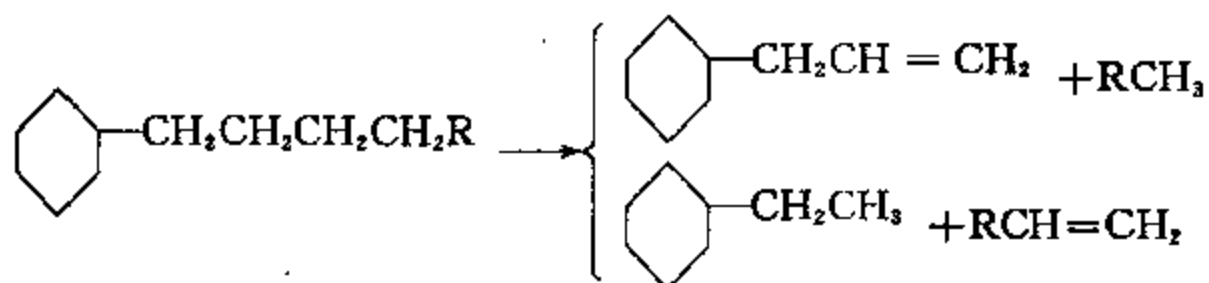
必须指出,以上是用化学热力学的方法来研究反应有足够的时间进行到平衡时的状况。 $\Delta_r G_m^\ominus$  值的大小仅仅能反映出一个反应可能进行的程度,至于它能否实现,还得看这个反应的速率如何。倘若反应速率很大,则热力学因素是决定性的;倘若反应速率很小,即使  $-\Delta_r G_m^\ominus$  值再大、平衡转化率再高,也不能获得很大的实际转化率。所以,热力学因素仅仅决定反应进行的可能性和限度,至于这种可能性能否成为现实,还要考虑动力学因素,它决定反应速率的大小。

## 二、环烷烃的热转化反应

环烷烃在受热条件下,主要发生侧链断裂和环烷环断裂两类反应,生成低分子的烯烃、烷烃和二烯烃。

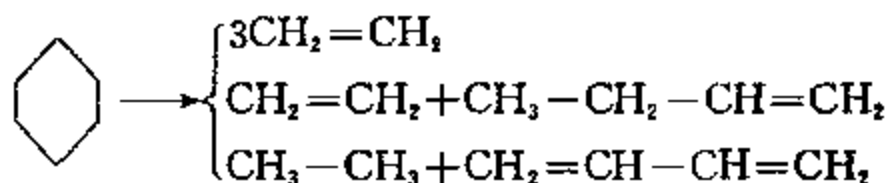
### 1. 侧链断裂反应

在高温下,环烷烃侧链上的 C—C 键和烷烃一样也能发生断链反应,使侧链变短甚至脱除,同时生成较小分子的烷烃或烯烃,如:



### 2. 环烷环的断裂反应

环烷环上 C—C 键的热稳定性较侧链上的高,但在温度较高时环烷环也会断裂,生成小分子的烯烃、烷烃或二烯烃,如:

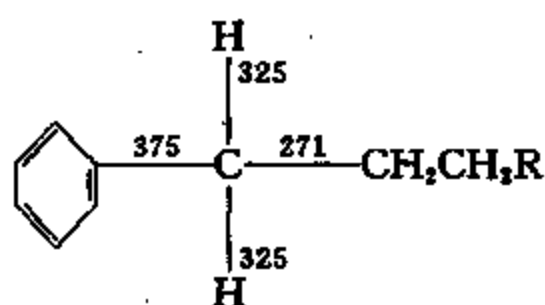


## 三、芳香烃的热转化反应

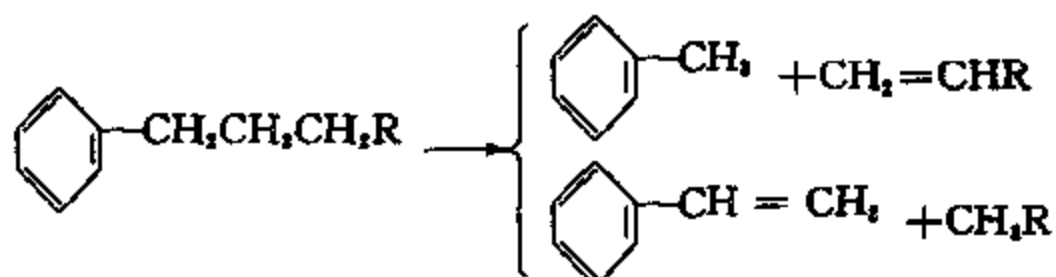
芳香环对热极为稳定,一般情况下不会断裂,如苯只有高达 1900°C 时才能断环生成乙炔。芳香烃在受热条件下主要发生下列反应:

### 1. 烷基芳香烃的断侧链及脱烷基反应

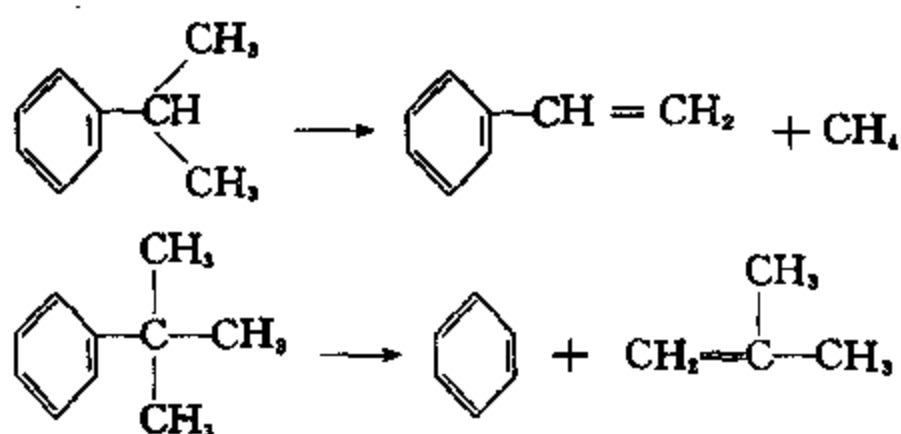
具有正构烷基取代基的芳烃的键能( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )分布如下:



所以此类芳香烃的主要反应是：

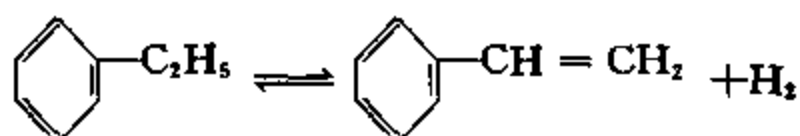


具有异构烷基取代基的芳香烃的反应为：



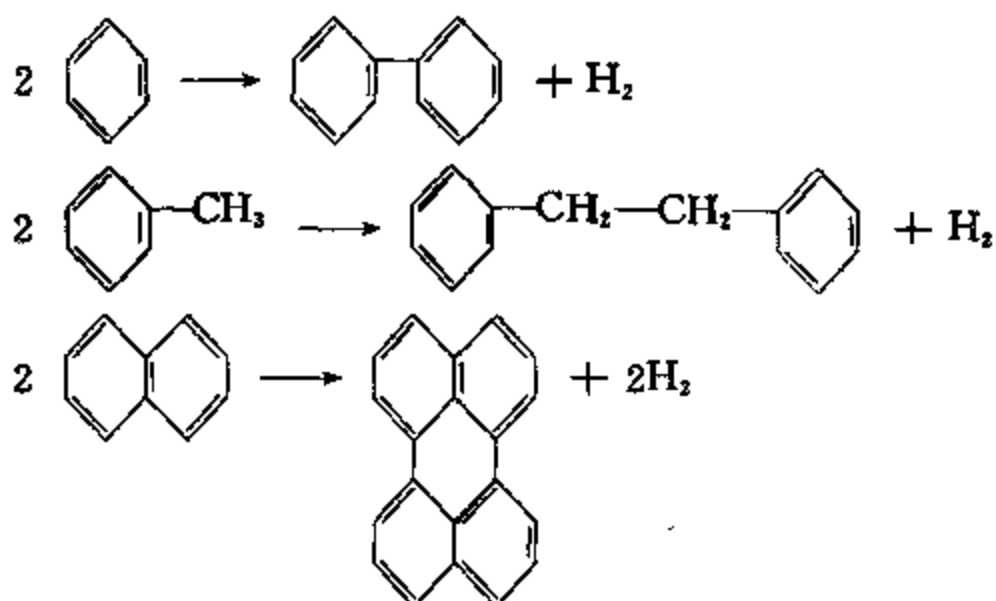
## 2. 侧链的脱氢反应

如：



## 3. 脱氢缩合反应

芳香烃在高温下还能脱氢缩合成环数更多的芳烃，随反应时间的加长其缩合程度逐渐增大，直到成为氢碳比很低的焦炭。如：



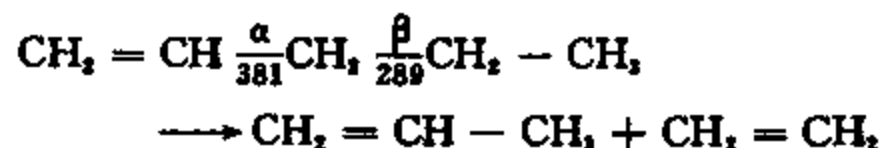
## 四、烯烃的热转化反应

前已提及，天然原油一般是不含烯烃的，但在石油二次加工的产物中大多含有烯烃。烯烃

是很活泼的烃类,在受热的条件下,它主要发生下列反应:

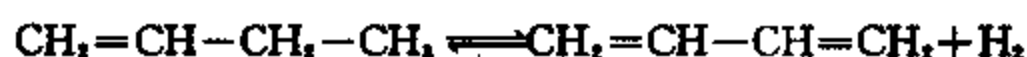
### 1. 断链反应

较大分子的烯烃可以断链而成为两个较小的烯烃分子,断裂的位置一般是在双键的 $\beta$ -位,其原因是该处的C—C键键能较小。以1-戊烯为例,其 $\alpha$ -及 $\beta$ -位的键能( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )和 $\beta$ -断裂反应如下式。



### 2. 脱氢反应

烯烃可进一步脱氢生成二烯烃,如1-丁烯脱氢为丁二烯:



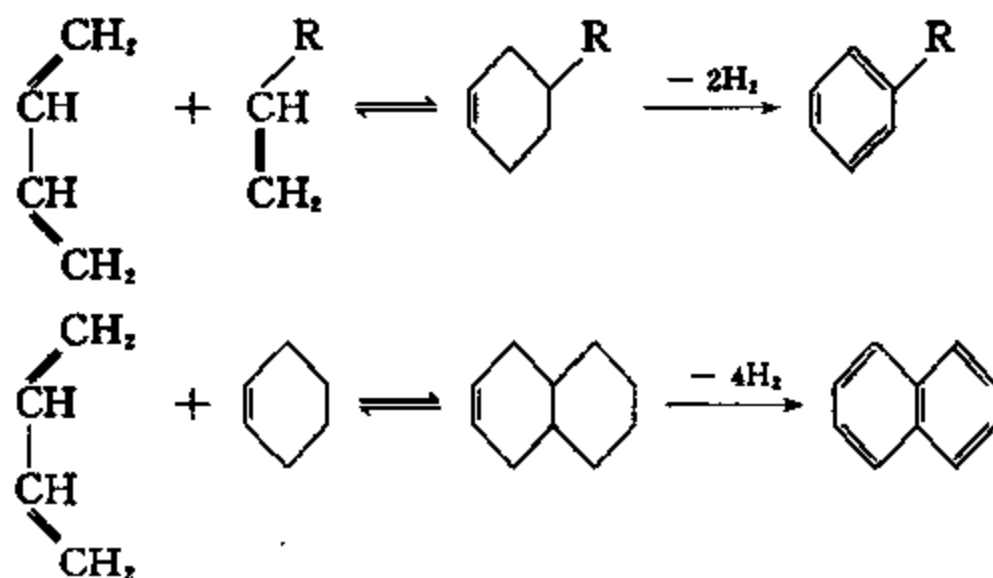
### 3. 歧化反应

这是烯烃特有的反应。两个相同分子的烯烃可以歧化为两个不同的烃分子。例如丙烯可发生下列歧化反应。



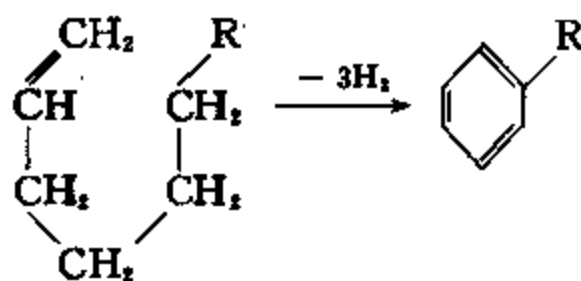
### 4. 二烯合成反应(Diels-Alder 反应)

二烯烃可与烯烃进行二烯合成反应而生成环烯烃,它还能进一步脱氢成为芳香烃,如:



### 5. 芳构化反应

分子中含有6个或更多的成链的碳原子的烯烃,可环化脱氢生成芳香烃,如:



综上所述,烃类的热反应总的看是同时沿着两个方向进行的,一个方向是裂解成分子量较小的分子,另一个方向是缩合成分子量更大的分子。所以,在石油的热转化产物中,除有比原料更轻的馏分油和气体外,必然同时还有比原料更重的产物,甚至是焦炭。

## 第二节 烃类热解反应的历程

### 一、自由基链反应历程

目前,一般都认为烃类的热反应主要是自由基链反应。自由基又称游离基,烃基自由基是由烃分子中的 C—C 键均裂而生成的,它具有未成对的电子。自由基是在 1900 年首次被 M. Gomberg 发现的,他在进行六苯乙烷的研究时,得到了稳定的三苯甲基自由基。1929 年 F. A. Paneth 又用铅镜法证实了四甲基铅热分解后能生成非常活泼的甲基自由基。1934 年 F. O. Rice 用自由基链反应历程成功地解释了烷烃热解反应。近代,人们已可用电子自旋共振波谱来定量测定物质中所含自由基的浓度,所以自由基的存在更是无可置疑的了。

烃类热解的自由基链反应大体有如下三个阶段:链的引发、链的增长和链的终止。

#### 1. 链的引发

烃分子分解为自由基是由于 C—C 键的均裂,而不是 C—H 键的均裂,因为后者的键能较大。就链烷烃而言,主要断裂在碳链的中部,如:

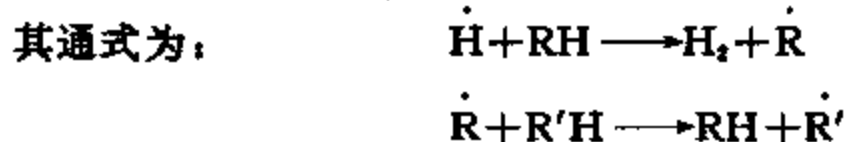


对于烯烃或烷基芳烃,则断裂的 C—C 键的位置主要是在双键或芳香环的  $\beta$ -位。

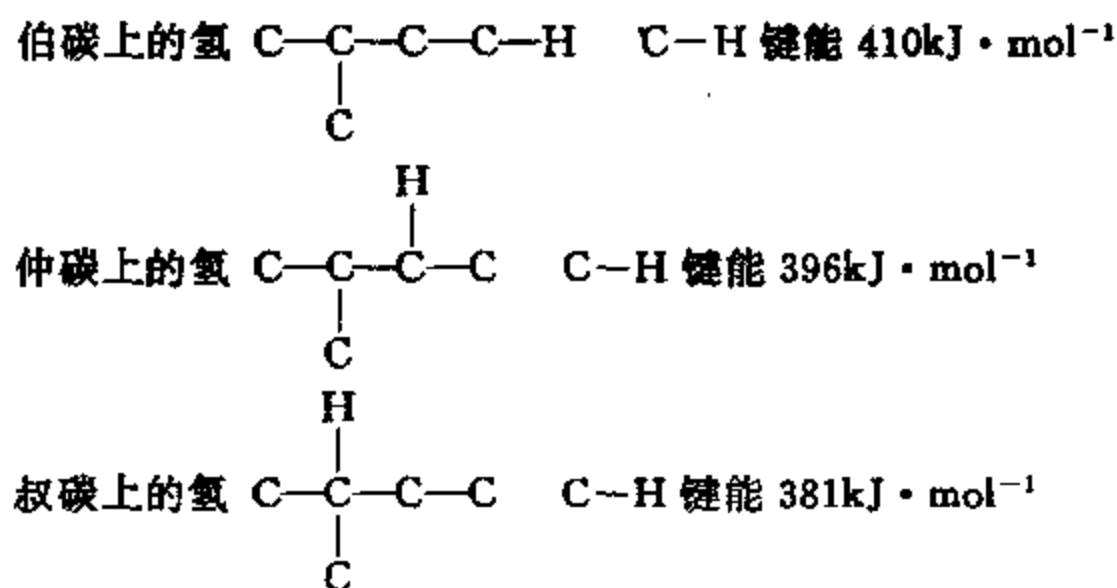
#### 2. 链的增长

这是由一个自由基转化为另一个自由基,把自由价反复传递使反应能连续进行的过程。具体通过下列反应。

##### (1) 自由基的夺氢反应(取代反应)



由于 C—H 键的键能不同,伯、仲、叔碳上的氢被夺取的难易程度是不一样的,如以 2-甲基丁烷为例:



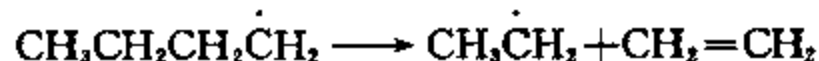
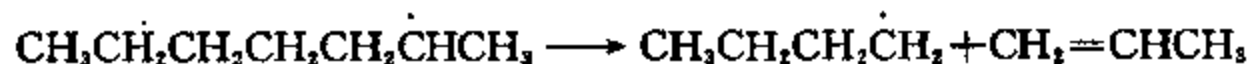
这说明烃分子中碳原子上的氢被夺取的难易程度由易到难的次序是叔碳 > 仲碳 > 伯碳,它们与自由基反应的相对速率也按照这个次序。具体数据见表 8-2-1。温度越高,它们间的差别也就越小。

表 8-2-1 自由基与伯、仲、叔碳上的氢的相对反应速率

温度, °C	伯碳上的氢	仲碳上的氢	叔碳上的氢
300	1	3.0	33
600	1	2.0	10
700	1	1.9	7.8
800	1	1.7	6.3
900	1	1.65	5.65
1000	1	1.6	5.0

## (2) 自由基分解反应

自由基本身可以分解,生成一个烯烃分子和一个含碳数较少的新自由基,从而使其自由价传递下去。自由基的分解主要发生在具有未成对电子的碳的 $\beta$ -键位置上,这也就是所谓的 $\beta$ -断裂规则。这种反应可以连续进行,直至生成甲基或乙基自由基。例如:



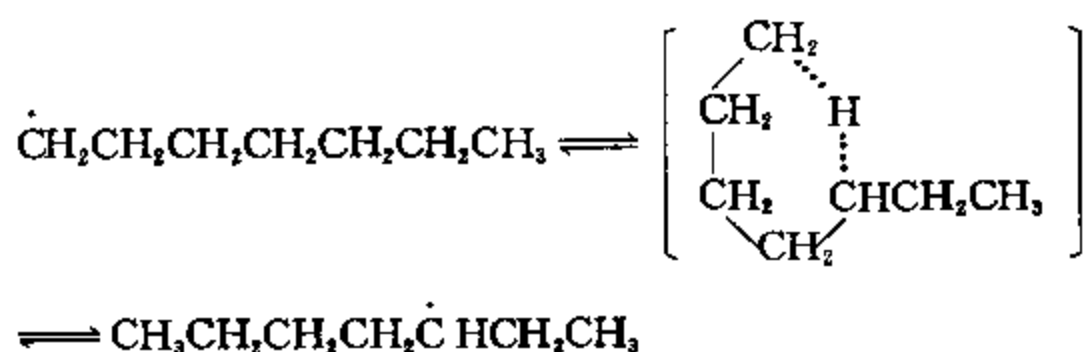
## (3) 自由基加成反应

这是上述自由基分解反应的逆反应,含碳数较少的自由基可与烯烃加成而生成含碳数更多的自由基,如:



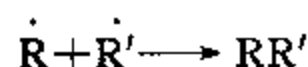
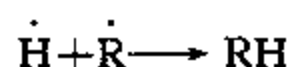
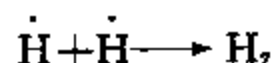
## (4) 自由价移位反应

碳数大于6的直链烷基自由基还可能在内部进行氢转移而使自由价移位,如:



## 3. 链的终止

自由基可相互结合成为稳定的分子而使链反应中断,如:



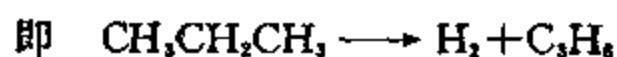
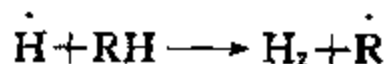
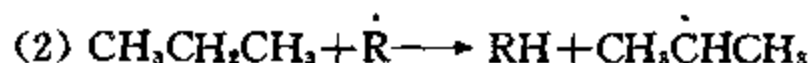
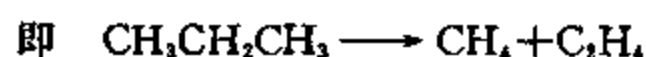
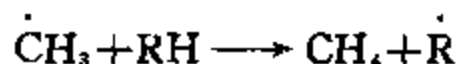
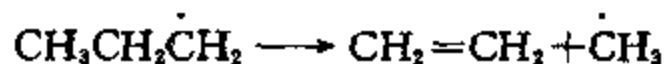
根据上述历程,即使乙烷这样简单的烃分子,它的脱氢反应也并不是一蹴而成的。从表 8-2-2 可以看出,它的热解反应也是比较复杂的。其控制步骤是链的引发。表中链节部分可循环反复,使自由价得以多次传递。链节的循环次数,也就是反应链的长度,它视反应条件而异,可为数十至数百次。

表 8-2-2 乙烷热解的自由基链反应的历程

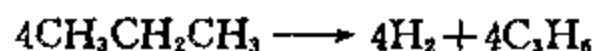
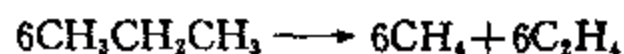
自由基链反应	活化能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	反应速率常数 $k, \text{s}^{-1}$ (800°C)
链引发: $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2\dot{\text{C}}\text{H}_3$	360.1	$1.91 \times 10^{-1}$
链增长: $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5$	45.2	$1.57 \times 10^9$
$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \dot{\text{H}}$	170.8	$2.59 \times 10^6$
$\dot{\text{H}} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{H}_2 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ } 链节	29.3	$1.43 \times 10^{11}$
链终止: $\dot{\text{H}} + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	0.0	$7.00 \times 10^{23}$
总反应: $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	292.3	$8.54 \times 10^{-1}$

F. O. Rice 曾用自由基链反应历程对丙烷、异丁烷、异戊烷在 600°C 下的热解产物分布进行了估算,并与实验值进行对比。从表 8-2-3 中的数据可以发现,两者相当接近,这是自由基链反应理论正确性的有力佐证。

以丙烷热解为例,它的链的增长有两种可能途径。



从表 8-2-1 可见,在 600°C 下,伯、仲、叔碳上的氢与自由基反应的相对速率为 1:2:10。反应(1)是自由基夺取丙烷伯碳上的氢的反应。每个丙烷分子中共有两个伯碳,每个伯碳上有三个氢原子,而其相对反应速率为 1。这样,反应(1)的几率为  $2 \times 3 \times 1 = 6$ 。反应(2)则是自由基夺取丙烷分子中仲碳上的氢的反应。每个丙烷分子中只有一个仲碳,每个仲碳上有两个氢原子,其相对反应速率为 2。这样,反应(2)的几率便为  $1 \times 2 \times 2 = 4$ 。反应(1)和(2)按其发生的几率可相加如下:



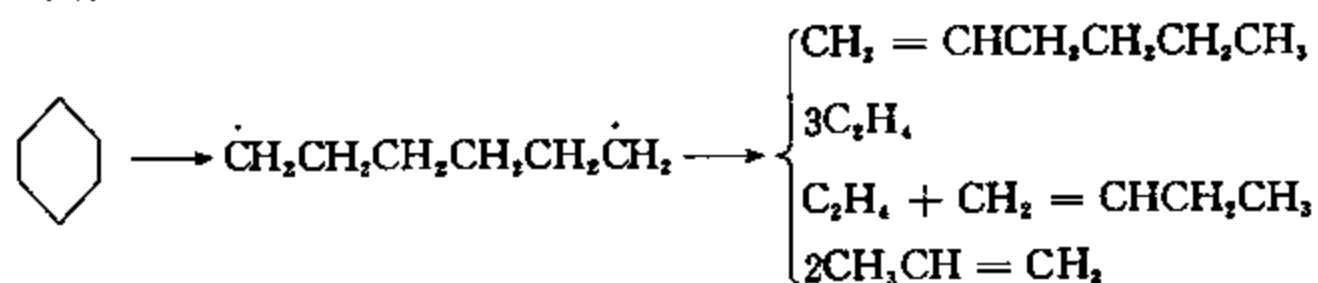
由表 8-2-3 所列数据可以看出,对于含碳数较少的烷烃,用此法估算的热分解产物组成与实验得到的结果比较接近。但对于含碳数较多的烷烃,由于反应更趋复杂,这种估算与实验值的偏差就比较大了。

表 8-2-3 600°C 时烷烃热解产物分布的实验值与估算值的对比

原料	产物产率, v%							
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 估算值	20	30		30	20			
实验值	20	30		50				
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 估算值	26	24			24	26		
实验值	25	23	2	50				
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> 估算值		30	13	6.5	20	22	8	
实验值	6	30	24		15	20		4

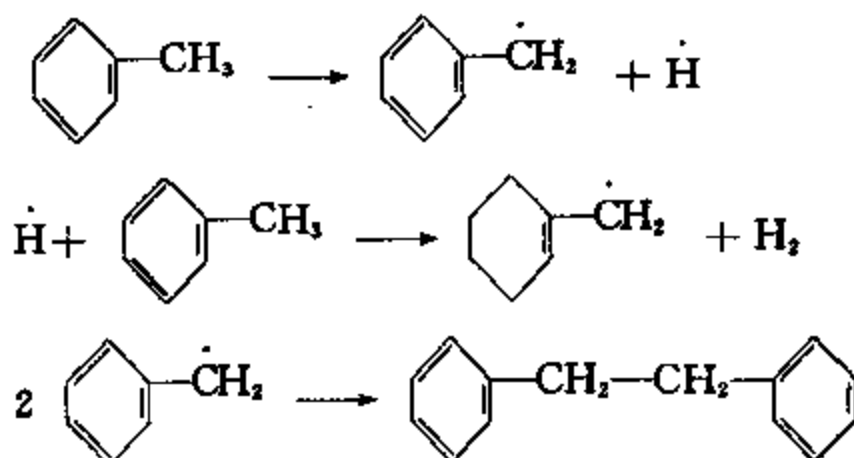
## 二、自由基非链反应历程

有的烃类如环己烷虽在热反应中也断环均裂为双自由基,但随即分解为稳定的产物,并不形成链反应。其反应历程为:



所以单纯的环己烷的热解反应速率比正己烷的小得多。

还有的烃类如甲苯,在热反应中虽也生成苯甲基自由基,但它的活性较小,它主要是相互结合为二苯乙烷,也不形成链反应。其反应如下:

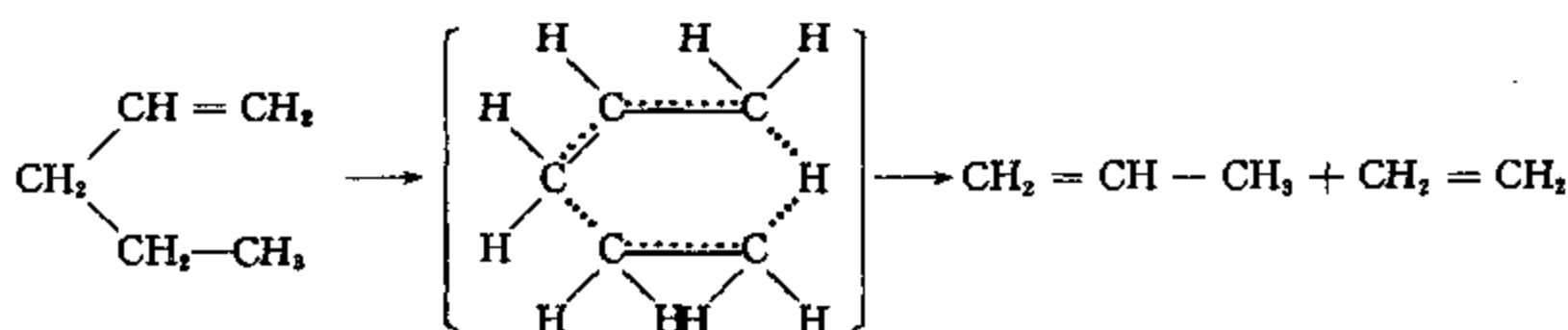


## 三、分子反应历程

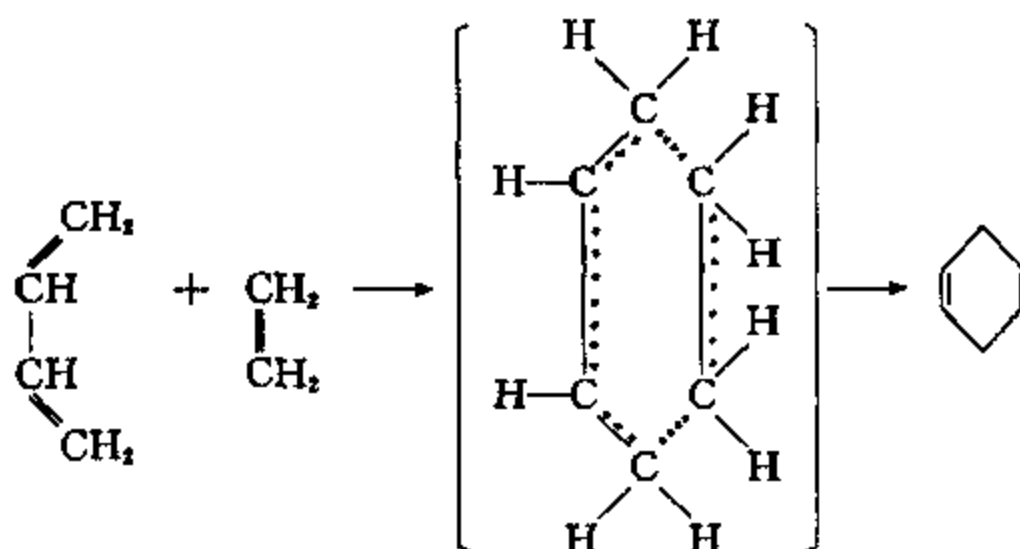
在热反应过程中,还有一些分子并不是通过形成自由基而反应的,而是遵循分子反应历程进行的。

例如,戊烯的裂解有人认为是按照分子反应历程,通过生成环状活性配合物的中间过渡态而反应的。反应式为:





又如二烯烃和烯烃的二烯合成反应也是按照分子反应历程进行的,其反应为:



### 第三节 烃类热解反应动力学

反应动力学的研究,其中包括反应级数、反应速率常数及反应活化能的确定等,无论对于阐明其反应历程,还是对于这个过程在生产上的实现都是十分必要的。

烃类反应的过程是很复杂的,包括众多的基元反应,所以一般是用宏观动力学的方法研究其表观反应级数、表观反应速率常数及表观活化能。本书中涉及烃类的反应动力学行为时,其参数均属表观的,就不再一一加以标明了。

根据前人大量关于单体烃的反应动力学研究表明,当反应深度不大时,烃类的热解反应基本符合一级反应规律,其反应速率方程式可近似表示为:

$$\frac{dc}{dt} = -kc$$

$$\text{或} \quad \ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

式中  $c$  为反应物的浓度,  $c_0$  为其起始浓度,  $k$  为一级反应速率常数 ( $s^{-1}$ )。此式表示对于一级反应如用  $\ln c$  与时间  $t$  作图可得斜率为  $-k$  的直线。按照阿累尼乌斯原理,对于一个反应,其反应速率常数  $k$  是温度  $T(K)$  的函数,其关系为:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

式中  $A$  为指数前因子,  $E$  为反应活化能,  $R$  为气体常数。根据实测的两个或两个以上温度下的  $k$  值,即可求得该反应的  $A$  和  $E$ 。

由此可见,当活化能是正值时,反应速度常数  $k$  是随温度的升高而增大的,其变化的幅度可用反应速率常数的温度系数  $k_2$  来表示,  $k_2$  的定义是:

$$\frac{k_2}{k_1} = k_2^{(t_2-t_1)/10}$$

对于烃类热解反应而言,其 $k_t$ 约在1.5~2.0之间,即温度每升高10°C,其反应速度会加快50%至1倍。

烃类在热转化时,除发生裂解反应外,往往还会发生缩合反应,尤其在反应深度较深时更是如此,而缩合反应一般并不遵循一级反应规律,而往往接近二级反应。

## 一、各类单体烃的热解反应动力学

### 1. 烷 烃

由表8-3-1、表8-3-2及图8-3-1可见,正构烷烃的反应速率常数 $k$ 不仅随温度的升高而增大,同时也随其分子量的增大而增大。如在相同条件下,正癸烷的裂解反应速率比正戊烷的要快约30倍之多。异构烷烃的热解反应速率常数一般均稍大于同碳数的正构烷烃的。据测定,烷烃热解反应的活化能大约在200~300kJ·mol<sup>-1</sup>之间,它是随分子量的增大而减小的。

表 8-3-1 烷烃热解反应速率常数及活化能

烷 烃	反应速率常数 $k, s^{-1}$				活化能 kJ·mol <sup>-1</sup>
	425°C	475°C	500°C	600°C	
甲 烷	$1.3 \times 10^{-13}$	$3.3 \times 10^{-11}$	$4.4 \times 10^{-11}$	$1.6 \times 10^{-9}$	330
乙 烷			$2.2 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-4}$	291
丙 烷		$1.5 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-3}$	250
正丁烷	$1.9 \times 10^{-6}$	$4.8 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-2}$	234
正戊烷	$2.4 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-5}$			232
异戊烷	$3.7 \times 10^{-6}$	$6.5 \times 10^{-5}$			247
正己烷	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$			226
异己烷		$2.1 \times 10^{-4}$			
正癸烷	$8.7 \times 10^{-5}$				
正十二烷	$1.2 \times 10^{-4}$				
正十六烷	$2.0 \times 10^{-4}$				
正三十二烷	$5.8 \times 10^{-4}$				

表 8-3-2 不同碳数正构烷烃的相对反应速率

正构烷烃碳数	5	6	7	8	10	12	20
相对反应速率	1	4	9	10	32	46	120

### 2. 烯 烃

图8-3-2表明,烯烃的热解反应速率和烷烃的一样也是随着分子中碳原子数的增多而增大。对于分子中碳原子数 $\geq 4$ 的烯烃,其热解反应速率要比同碳数的烷烃的大一个数量级。表8-3-3中所列为丁烯、戊烯、己烯及庚烯的反应速率常数经验式。烯烃热解反应的活化能小于相应的烷烃的,约在200~250kJ·mol<sup>-1</sup>之间。

### 3. 环烷烃

几种环烷烃在500°C及600°C时的热解反应速率常数及活化能见表8-3-4。如前所述,无侧链环烷烃的热解反应是遵循自由基非链反应历程进行的,所以将表8-3-4中的数据与表8-3-1相比,便可发现环烷烃的反应速率常数比同碳数的烷烃的小。环烷烃的热解反应活化能约在250~300kJ·mol<sup>-1</sup>。研究还表明,带有烷基侧链的环烷烃,由于其热解反应遵循自由基链反应历程,反应速率显著大于无侧链环烷烃的。例如,在427°C时,乙基环己烷的热解反应速率

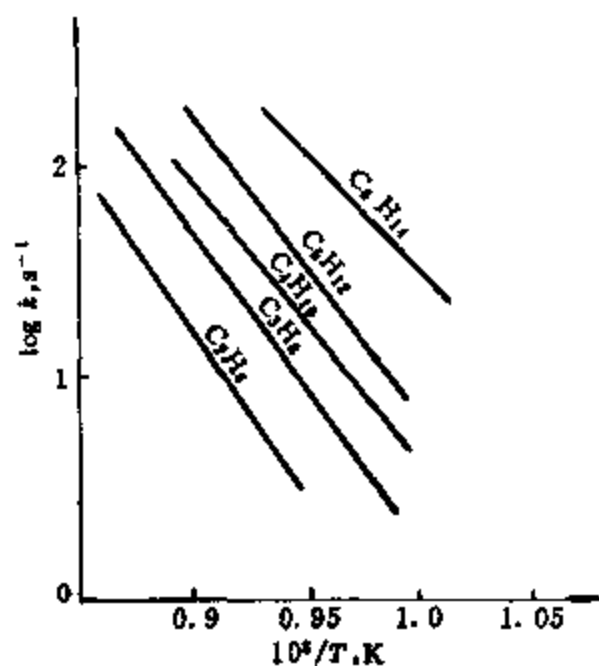


图 8-3-1 正构烷烃裂解反应速率常数与温度的关系

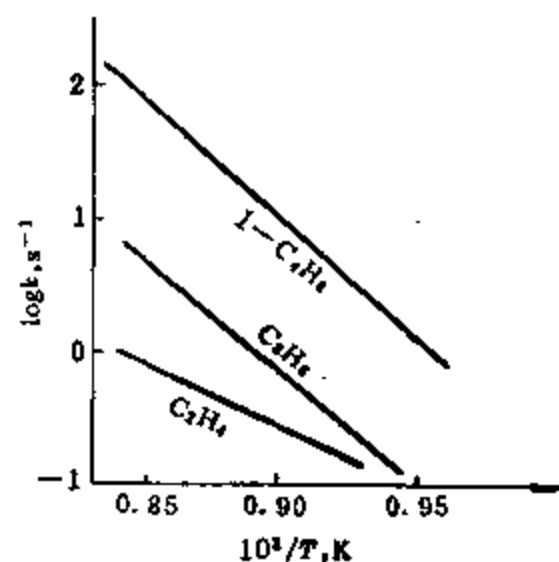


图 8-3-2 烯烃裂解反应速率常数与温度的关系

常数大约比环己烷的大 5 倍。

表 8-3-3 烯烃热解反应速率常数经验式

烯 烃	反应速率常数 $k, s^{-1}$
1-丁烯	$10^{13.47} e^{-30450/T}$
1-戊烯	$10^{14.03} e^{-28495/T}$
1-己烯	$10^{13.95} e^{-28290/T}$
1-庚烯	$10^{15.55} e^{-28335/T}$

表 8-3-4 环烷烃热解反应的速率常数及活化能

环烷烃	反应速率常数 $k, s^{-1}$		活化能 $kJ \cdot mol^{-1}$
	500°C	600°C	
环戊烷	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-3}$	250
环己烷	$2.5 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-3}$	251
十氢萘	$3.7 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-2}$	291

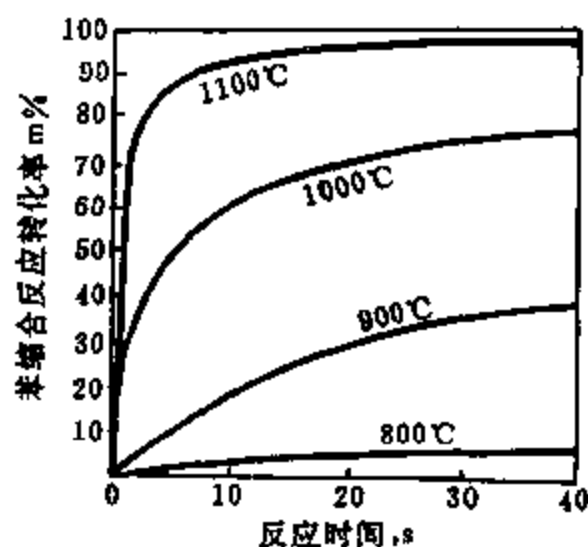


图 8-3-3 苯缩合反应动力学曲线

#### 4. 芳香烃

无侧链芳香烃在受热条件下只进行脱氢缩合反应,而带烷基侧链的芳香烃的热转化反应比较复杂,除侧链的断裂外还有芳香环的缩合反应。其侧链的断裂仍属一级反应的范畴,而缩合则近似二级反应。图 8-3-3 为苯的缩合反应的动力学曲线。

#### 二、烃类混合物的热解反应动力学

烃类混合物的热解反应并不是其中各个组分单独进行反应时的行为的简单叠加,而是互相影响的。对于同一族烃类,由于其反应历程相似,当反应深度不大时其相互影响较小,但当其反应深度较大时,相互间仍会有一定的影响。而各种不同族的烃类在一起混合热解时,其相互影响就相当大。这方面的

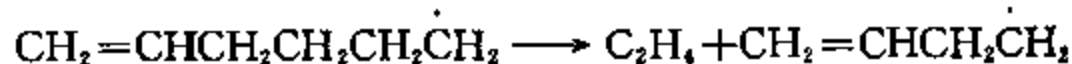
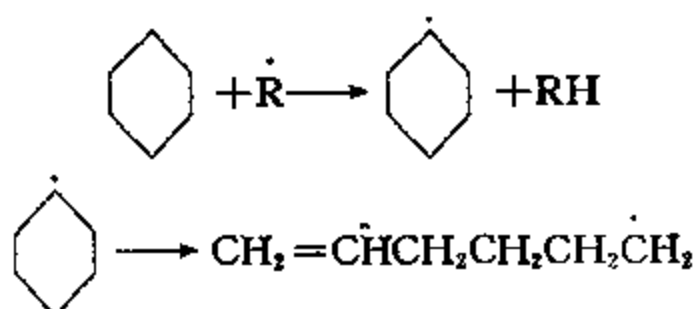
情况比较复杂,一般来说,这种影响表现为本身较难热解的组分对其它较易热解组分的反应有抑制作用,而本身较易热解的组分则对其它较难热解组分的反应有促进作用。

现以烷烃和环烷烃混合热解时的情况为例加以说明。表 8-3-5 为  $C_6$ 、 $C_7$  烷烃与环己烷混合热解与单独热解的动力学参数。由表可见,在混合热解时,烷烃的热解速率显著减小,而环己烷的热解速率则显著增大。例如,在  $750^{\circ}\text{C}$  混合热解时,正己烷的反应速率为单独热解时的 0.58 倍,2,4-二甲基戊烷为 0.27 倍,2-甲基戊烷则仅为 0.21 倍,而环己烷的反应速率则为 2.7 倍。这样便导致,单独热解时环己烷的反应速率小于同碳数烷烃的,而在混合热解时,环己烷的反应速率反而大于同碳数烷烃的。

表 8-3-5  $C_6$ 、 $C_7$  烷烃与环己烷混合  
热解与单独热解的动力学参数

烃	单独热解反应				混合热解反应			
	活化能 $E$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	速率常数 $k, \text{s}^{-1}$			活化能 $E$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	速率常数 $k, \text{s}^{-1}$		
		$727^{\circ}\text{C}$	$750^{\circ}\text{C}$	$800^{\circ}\text{C}$		$727^{\circ}\text{C}$	$750^{\circ}\text{C}$	$800^{\circ}\text{C}$
环己烷	64.5	1.6	3.0	13.3	46.6	5.2	8.1	23.7
正己烷	62.7	6.8	11.4	38.6	49.4	4.8	6.6	20.5
2,4-二甲基戊烷	62.1	12.8	21.5	89.7	53.7	3.5	5.8	20.0
2-甲基戊烷	59.4	12.6	17.9	70.6	53.6	2.3	3.8	13.2

上述现象可以从烷烃和环己烷的不同的热解反应历程来加以解释。前已述及,在单独热解时,烷烃遵循自由基链反应历程,而环己烷则遵循自由基非链反应历程,所以环己烷的热解反应速率常数显著较小。而当与烷烃混合进行热解时,环己烷的反应历程就发生了变化。在混合物中,烷烃热解产生的自由基会夺取环己烷分子中的氢原子而形成环己基自由基。这样,环己烷的热解便可与烷烃一样遵循自由基链反应历程进行,其反应就显著加速。其反应历程大体如下:



此外,烷烃与烯烃混合热解时,烯烃对烷烃的反应会表现出不同程度的抑制作用。又如,无侧链的芳香烃单独热解时,其缩合反应是比较慢的,若和烷烃混合热解,则其缩合反应速率大增。

## 第四节 高温裂解

### 一、概述

高温裂解(Pyrolysis)是以烃类为原料,在高温下进行热加工,以取得以乙烯为主的低分子烯烃,为进一步生产各种石油化学品和合成材料(塑料、合成橡胶和合成纤维)提供原料的重要

过程。因为一般在高温裂解过程中都同时通入一定量的水蒸气,所以也称水蒸气裂解。

高温裂解可供选择的原料范围很广,包括气态烃、轻油(石脑油)、煤油、轻柴油及减压柴油等。裂解的温度为  $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ ,反应一般在管式反应炉的炉管中进行,原料在炉管中的停留时间很短,往往不足 1 秒。反应后的产物在炉出口处急速降温冷却以终止其反应,然后经分馏塔分离得到裂解气、裂解汽油、裂解柴油和裂解焦油。其原理流程如图 8-4-1 所示。

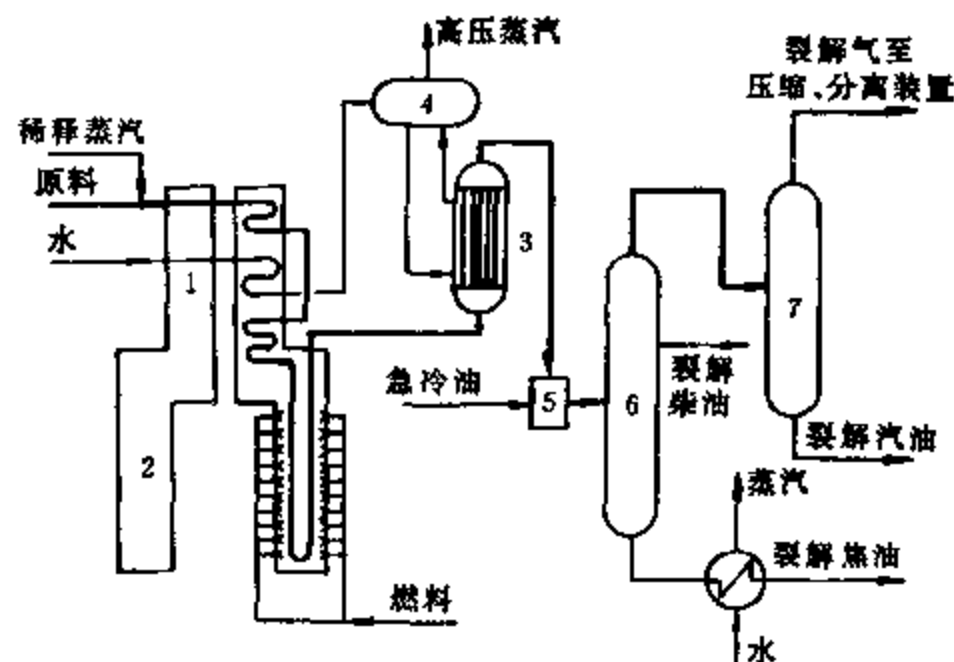


图 8-4-1 管式炉裂解原理流程

1—裂解炉对流室;2—裂解炉辐射室;3—急冷锅炉;

4—汽包;5—急冷器;6、7—分馏塔

裂解气经压缩、干燥和净化后进入气体分离装置,经多次分离可得到氢+甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、C<sub>4</sub> 馏分、C<sub>5</sub> 馏分等,然后去分别进行加工利用。如用轻油为裂解原料,其乙烯产率约在30%左右。

裂解汽油的收率视原料的轻重和组成的不同而异,一般为原料的 15% 左右。裂解汽油的组成中有一半以上是苯、甲苯、二甲苯等芳香烃,同时还含有大量的烯烃和二烯烃,所以其性质极不稳定。裂解汽油中的芳烃可以抽提出来,它已成为苯、甲苯、二甲苯等芳烃有机化工原

如用较重的原料进行裂解,则还会得到一定量的裂解柴油,其中含有相当多的  $C_{10} \sim C_{18}$  芳烃,主要是萘及其衍生物,它可以作为脱烷基法制萘的原料,或直接用作燃料油。

裂解焦油是高度缩合的芳香性物质,一般也只能用作燃料油。

烃类高温热解时,在炉管中还会有焦炭生成,这是制约生产装置开工周期的主要因素。焦炭的前身是裂解生成的烯烃、二烯烃以及原料中原有的和生成的芳香烃。一般认为管式炉炉管中的结焦经历催化生焦和渐积生焦两个过程。催化生焦发生在清洁的金属表面,炉管中含有的Ni、Cr、Fe等金属对脱氢缩合反应起催化作用,其生成物沉积在管壁上,进而缩合成焦炭。催化生焦的速度是较快的。当管壁被焦炭所覆盖后,金属表面便被钝化不能再起催化作用。但此时在已生成的焦炭的表面上仍能继续生焦,这就是渐积生焦。渐积生焦的速度较慢,并比较稳定。

## 二、原料对高温裂解的影响

原料的馏分组成和化学组成对高温裂解都有很大影响,现分述如下。

### 1. 原料馏分组成的影响

由表 8-4-1 可见,随着原料的由轻变重,其乙烯产率明显下降。如用乙烷为裂解原料可得约 50% 的乙烯,而用减压瓦斯油则只能得到约 20% 的乙烯。同时,作为缩合产物的燃料油则随原料的变重面显著增多,当用减压柴油为原料时,其缩合产物约占 30% 之多。

显然,从更多地生产乙烯的角度看,当然希望原料越轻越好。目前,世界上用得最多的裂解原料是轻油,此外从油田得到的轻烃也是很理想的原料。用轻油为原料进行裂解时的乙烯收率高,副产物少,工艺简单,投资低;而用较重的馏分油时,则乙烯收率较低、副产物较多,分离较复杂,投资也较大。但是轻油属于轻汽油馏分,其供应受到汽油机燃料需求的制约,为了满足乙

烯工业迅速发展的需要,也有采用煤油馏分、轻柴油馏分甚至减压瓦斯油馏分等重质原料,或使用二次加工的产品为原料的。

表 8-4-1 不同原料管式炉裂解产品分布, m%

原料 产 物	乙 烷	丙 烷	正丁烷	轻 油	煤 油	轻柴油	减压瓦斯油
氢	3.55	1.29	1.00	0.8	0.63	0.65	0.47
甲 烷	4.20	24.70	21.80	15.3	11.40	10.6	7.90
乙 炔	0.25	0.33	0.40	0.75	0.37	0.35	0.20
乙 烯	48.20	34.5	35.80	29.8	23.20	24.0	19.50
乙 烷	40.00	4.40	5.10	3.75	3.40	3.25	2.83
甲基乙炔,丙二烯	0.02	0.34	0.55	1.10	0.85	1.00	0.38
丙 烯	1.11	13.96	16.40	14.1	13.8	14.45	11.30
丙 烷	0.17	10.00	0.15	0.25	0.45	0.45	0.36
丁二烯	1.07	2.65	3.40	4.85	4.40	4.70	5.50
其它 C <sub>4</sub> 馏分	0.48	1.05	6.70	4.45	4.10	4.60	4.97
C <sub>5</sub> 馏分	0.27	1.81	1.65	2.30	3.00	3.30	5.00
C <sub>6</sub> ~C <sub>8</sub> 芳烃	0.54	2.68	4.15	13.9	11.95	9.65	7.16
C <sub>6</sub> ~C <sub>8</sub> 非芳烃	0.14	0.44	1.20	2.00	1.90	1.80	2.00
C <sub>9</sub> ~200°C 馏分	—	—	—	2.80	4.85	2.40	2.00
燃料油	—	0.85	1.70	3.80	13.50	17.60	29.15

## 2. 原料化学组成对高温裂解的影响

烃类的高温热解是气相热反应,它是遵循自由基链反应历程进行的。各族烃类的高温热解反应产物大体有如下的规律:

(1) 正构烷烃最利于乙烯的生成,异构烷烃则较多生成丙烯,但随分子量的增大,这种差别缩小。

(2) 烯烃中大分子烯烃易裂解为乙烯、丙烯;烯烃还会脱氢生成炔烃、二烯烃进而生成芳烃。

(3) 环烷烃易于生成芳香烃,含环烷烃多的原料比正构烷烃所生成的丁二烯、芳烃收率高,而乙烯收率较低。

(4) 无侧链的芳烃不易裂解为烯烃,有烷基侧链的芳烃主要是烷基发生断链和脱氢,芳环能脱氢缩合为稠环芳烃,进而有结焦的倾向。

从表 8-4-2 中几种烃类的热解反应转化率及产物分布可以看出上述趋势。

综上所述,可以看出正构烷烃是制取乙烯的理想原料,异构烷烃就较差,环烷烃裂解不仅烯烃产率较低同时还易于转化为芳香烃,而芳香烃裂解则易于结焦,是原料中的非理想成分。

表 8-4-2 几种 C<sub>6</sub> 烃的热解转化率及产物分布

C <sub>6</sub> 烃	转化率 m%	产 率, m% (以原料计)			
		乙 烯	丙 烯	丁二烯	乙烯 + 丙烯
正己烷	90	39.6	18.2	4.0	57.8
2-甲基戊烷	85	20.6	24.3	3.7	44.9
2,3-二甲基丁烷	95	15.2	30.2	3.5	45.4
环己烷	65	24.1	7.2	18.7	31.2
甲基环戊烷	35	6.4	11.6	2.7	18.0

前已述及,对于石油馏分的平均化学组成,可以用含氢量、氢碳比、特性因数  $K$  加以表征,但对于制取乙烯的原料习惯上常用美国矿务局相关指数  $BMC I$  值及  $PONA$  值来表示。 $BMC I$  值的定义已在第三章第三节中说明,芳香烃的  $BMC I$  值最高,环烷烃的次之,烷烃的最小。 $PONA$  值是表示原料中烷烃(P)、烯烃(O)、环烷烃(N)及芳香烃(A)四种烃族的百分含量。

表 8-4-3 所列为三种不同原油的直馏轻油裂解产物收率的比较。由表 8-4-3 可见,石蜡基的大庆原油的轻油的  $BMC I$  值很低,是很好的裂解原料;中间基的胜利原油的轻油也可以作为生产乙烯的原料,但其乙烯产率就要低一些;而大港原油虽也属中间基,但其轻油  $BMC I$  值较高,其乙烯产率与大庆轻油相比要少约 30%,所以它不是理想的乙烯生产原料。图 8-4-2 是工业条件下裂解时,原料的  $BMC I$  值与乙烯最大产率之间的关系。

表 8-4-3 大庆、胜利、大港直馏石脑油的性质及  
裂解产物(反应温度为 800°C,反应时间约为 0.4 秒)

原 料 名 称		大庆直馏石脑油	胜利直馏石脑油	大港直馏石脑油
原料性质	相对密度, $d_{4}^{20}$	0.7312	0.7409	0.7730
	50% 沸点, °C	124	125	149
	含氢量, m%	14.5	14.1	13.3
	$BMC I$ 值	12.1	16.4	24.7
产物收率, m%	乙 烯	34.17	28.97	25.52
	乙 烷	3.72	3.38	2.86
	丙 烯	14.62	13.41	12.48
	丙 烷	0.88	0.63	0.57
	丁二烯	7.83	6.78	6.06
	丁 烯	5.46	5.65	4.19
	丁 烷	0.92	1.42	0.75
	C <sub>6</sub> 以上馏分	16.59	23.84	33.59

表 8-4-4 为轻油的  $PONA$  值对其裂解产物分布的影响。由表可见,烷烃含量高尤其是正构烷烃含量高的轻油,其乙烯产率也高,而芳香烃含量高的原料其缩合产物明显较多。图 8-4-3

也表明裂解原料中芳香烃的含量越多,其缩合生成的焦也越多。

表 8-4-4 PONA 值对裂解产物分布的影响

轻油代号	A	B	C	D
相对密度, $d_{4}^{20}$	0.720	0.710	0.712	0.727
PONA 值				
正构烷烃, $nP$	41	30	29	20
异构烷烃, $ip$	34	31	40	31
环烷烃, $N$	20	36	24	33
芳香烃, $A$	5	3	7	16
产物分布(乙烷循环), m%				
$CH_4$ 等	14.2	13.7	13.9	13.4
$C_2H_4$	27.6	26.6	26.8	25.4
$C_3$ 馏分	17.6	17.0	17.1	16.1
$C_4H_8$	4.2	4.6	4.3	4.4
其它 $C_4$ 馏分	6.9	7.5	7.1	7.2
裂解汽油	25.5	28.1	26.0	27.5
燃料油	4.0	2.5	4.8	6.0

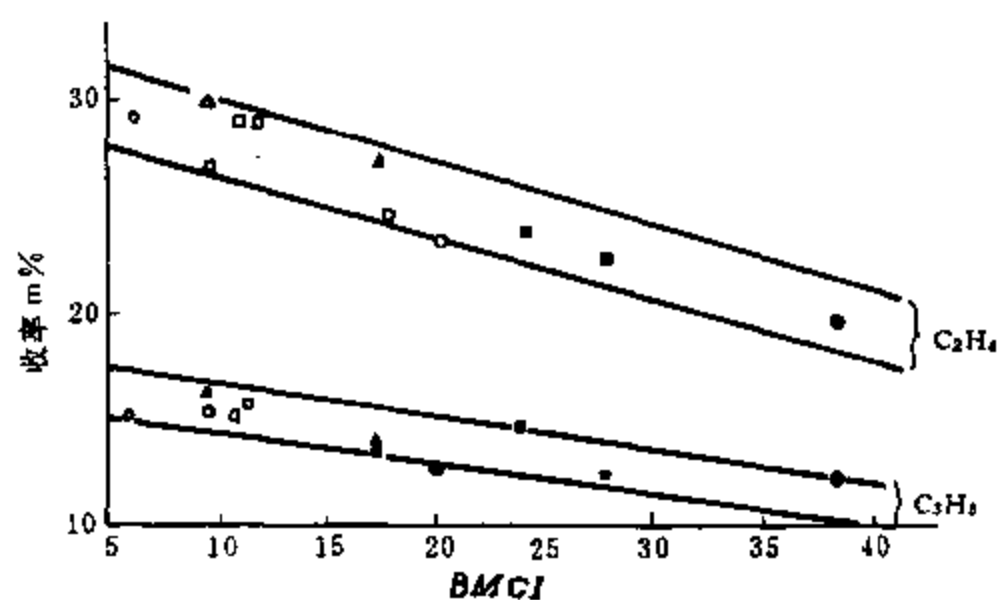


图 8-4-2 原料的  $BMCI$  值与乙烯、丙烯最大收率的关系(在工业裂解条件下)

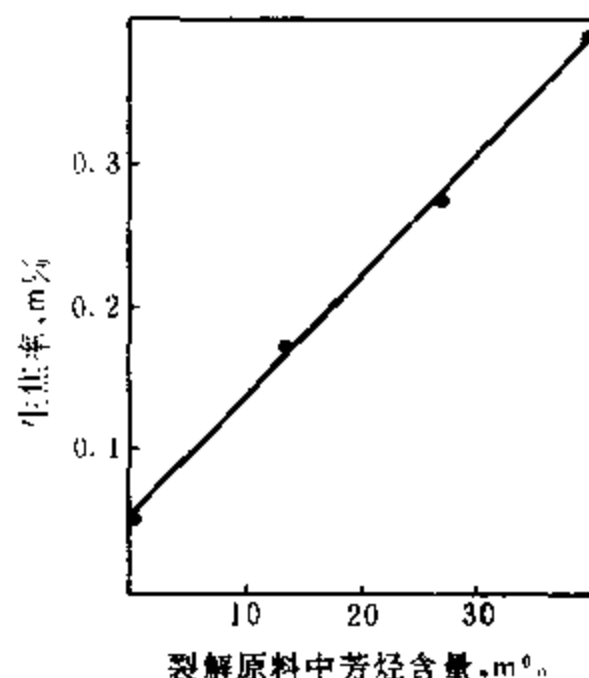


图 8-4-3 裂解原料中芳烃含量与生焦率的关系

### 三、反应条件对高温裂解的影响

高温裂解的主要反应条件是反应温度、反应时间及烃分压,现分别加以讨论。

#### 1. 反应温度的影响

高温裂解是强吸热反应,一般轻油及轻柴油的裂解反应热为  $1470\text{kJ/kg}$ ,所以高温对裂解反应是有利的,其温度范围为  $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ 。对于较轻的原料需用较高的温度,而对于较重的原料则需用较低温度。近年来,随着裂解炉管钢材耐温性的提高,所采用的温度逐渐提高。对于每一种原料有一个最佳的温度,如温度过高其乙烯的产率反而会降低(如表 8-4-5 所示)。



表 8-4-5 前苏联罗马什金原油煤油-柴油馏分  
在不同温度下的裂解结果(原料经加氢精制)

裂解产物	收 率, m% (对原料)				
	750°C	775°C	800°C	820°C	840°C
H <sub>2</sub>	0.47	0.62	0.72	0.86	0.85
CH <sub>4</sub>	6.76	9.35	11.25	12.70	12.80
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.71	1.90	2.04	2.01	1.76
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	19.53	20.00	22.50	25.20	24.40
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.95	0.98	0.75	0.60	0.34
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10.93	12.56	11.70	12.10	10.95
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.59	5.95	5.20	4.50	3.70
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3.06	3.64	3.84	4.03	3.70
合 计	49.00	55.00	58.00	62.00	58.50

此外,还应考虑到,随着反应温度的升高,裂解炉管中的结焦速度加快(如图 8-4-4 所示),这会缩短装置的开工周期。

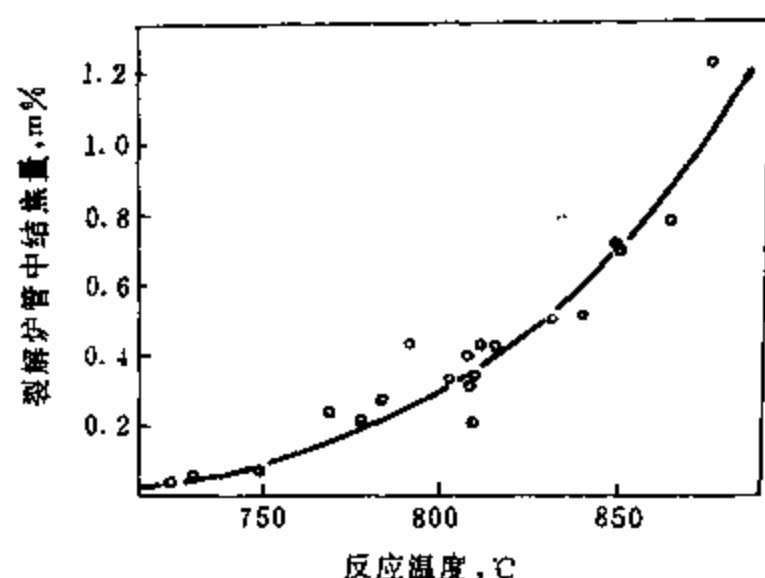


图 8-4-4 轻油裂解炉管结焦与反应温度的关系

## 2. 反应时间的影响

在相同的温度下,反应时间越长,原料的转化深度越深。但当反应时间太长时,由于二次反应加剧,其乙烯和其它烯烃的产率反而下降。为此,在一定的温度下,为得到最大的乙烯收率,有其相应的最佳反应时间。

实际上,反应时间和反应温度两者是相互依赖、相互制约的。如需达到同样的转化深度,可以采取较高的温度和较短的时间,或者较低的温度和较长的时间。但是从烯烃产率的角度来看,这两种情况就并不等同,如在低温下长时间反应,由于生成的烯烃会进一步反应,导致其烯烃产率降低。从图 8-4-5 可以看出,如要得到较高的烯烃产率就要采用高温短时间的反应条件。图 8-4-5 还表明,高温短时间反应有利于生成更多的乙烯,而丙烯以上的烯烃收率有所下降;同时由于高温短时间不利于芳烃的生成,所以还可以使其缩合产物的收率减少。因此,如表 8-4-6 所示,高温裂解技术是朝着提高反应温度和缩短反应时间的方向发展的,在新型的毫秒裂解炉中停留时间已只有几十毫秒。表 8-4-7 为常规裂解炉和毫秒裂解炉轻油裂解的比较。

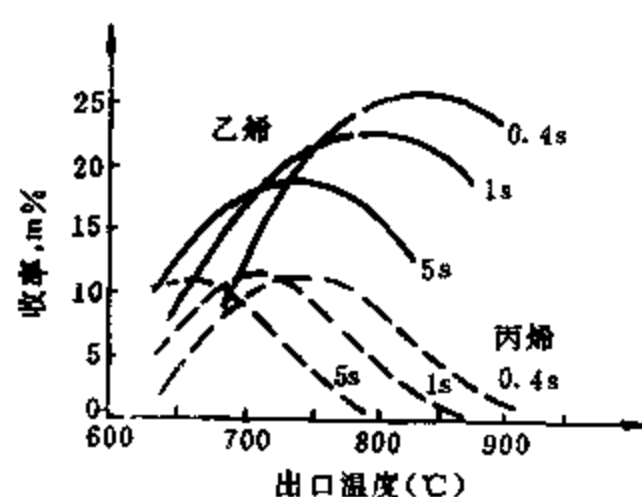


图 8-4-5 温度和停留时间对柴油裂解中  
乙烯和丙烯收率的影响

表 8-4-6 管式炉裂解技术的发展情况

项 目	初 期	中 期	近 期
最高裂解温度, °C	760~780	800~860	800~920
停留时间, s	0.8~1.2	0.25~0.6	0.03~0.15
乙烯单程收率, m% (轻油为原料)	18~20	23~28	24~32
能处理的最重的裂解原料	轻 油	常压柴油	减压瓦斯油

表 8-4-7 常规裂解炉与毫秒裂解炉轻油裂解的比较

项 目	常规裂解炉	毫秒裂解炉		
反应条件	高深度	高深度	中深度	低深度
停留时间, s	0.5	0.065	0.065	0.065
出口温度, °C	840	927	899	843
产物产率, m%				
H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	18.0	16.4	13.8	11.9
乙 烯	28.5	31.8	29.0	25.6
丙 烯	11.6	11.6	15.0	16.7
丁二烯	3.7	4.7	5.4	5.5
燃料油	29.9	27.7	26.8	28.1

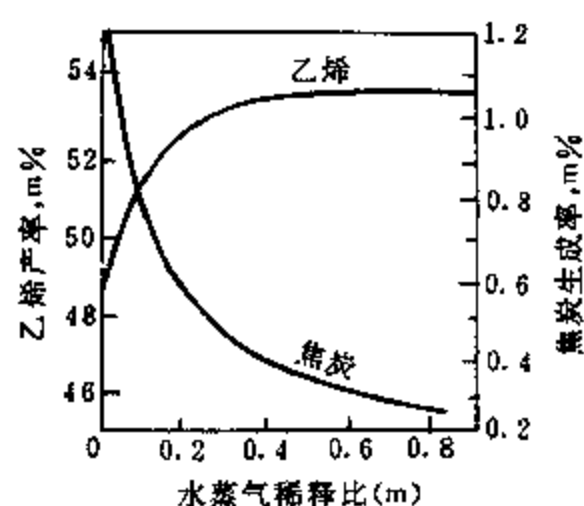


图 8-4-6 丙烷裂解时, 水蒸气稀释比对乙烯产率和焦炭产率的影响(800°C, 1s)

### 3. 压力的影响

不言而喻,降低压力对于由较大的分子裂解生成若干较小的分子的反应是有利的,同时,降低压力还可以抑制烯烃聚合的二次反应,从而减轻结焦的程度。

对于裂解这样的高温过程,如果用抽真空减压的方法是极其危险的,所以需要采用加入稀释剂以降低烃分压的方法。目前工业上大都采用水蒸气为稀释剂,所以常称为水蒸气裂解。从图 8-4-6 可见,增大稀释比(即相当于降低烃分压)可提高乙烯产率和降低焦炭生成率。但是

水蒸气稀释比也不能过大,否则会消耗过多的水蒸气和降低原料的处理能力,只有当原料容易结焦时,才适当增大稀释比,具体数据见表 8-4-8。

表 8-4-8 管式炉裂解的水蒸气稀释比

裂解原料	稀释比(kg 水蒸气/kg 原料)
乙 烷	0.25~0.4
丙 烯	0.3~0.5
正丁烷	0.4~0.5
轻 油	0.5~0.8
柴 油	0.75~1.0

#### 四、烃类高温裂解反应动力学特征

##### 1. 反应深度与产物分布的关系

在考察烃类高温裂解的动力学特征时,常用到动力学裂解深度函数  $KSF$  (Kinetic Severity Function),  $KSF$  定义为:

$$KSF = \int_0^t k d\theta$$

式中  $\theta$  是反应时间,  $k$  为反应速率常数。对于等温下的一次反应,

$$KSF = K\theta = \ln \frac{1}{1-x} = -\ln(1-x)$$

式中  $x$  为原料的转化率。

但当转化率较高 ( $x > 0.45$ ) 时,二次反应已比较显著,由于产物对裂解反应有抑制作用,所以此时反应速率常数  $k$  随转化率的增大而减小,其关系为:

$$k = \frac{k_0}{1+ax}$$

式中  $k$  为实际反应速率常数,  $k_0$  为表观一级反应速率常数,单位为  $s^{-1}$ ;  $x$  为转化率;  $a$  为抑制系数,它随原料组成及反应温度而异。

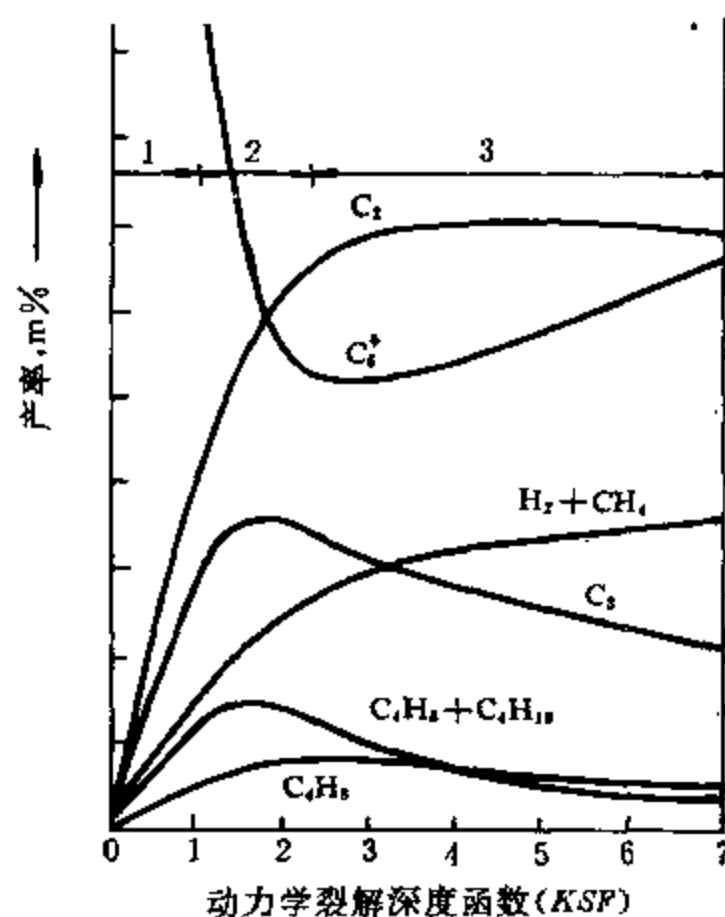


图 8-4-7 轻油裂解反应深度与产物分布的关系

图 8-4-7 是轻油裂解的产物分布随反应深度(用  $KSF$  表示)加深而变化的一个典型例子。图中按反应深度大体可以分为三个区域。第一个区域的  $KSF$  为 0~1, 此时主要是烷烃的裂解,基本上是一次反应。第二个区域的  $KSF$  为 1~2.5, 仍然主要是一次反应,但二次反应已逐渐增强,所以乙烯、丙烯及  $C_4$  馏分的产率随  $KSF$  增大而上升的趋势逐渐变缓,随后丙烯和丁二烯的二次反应速率超过其生成速率,这就出现了转折,它们的产率从上升变为下降。在第三个区域中 ( $KSF > 2.5$ ), 二次反应渐占主导地位,由于缩合产物的逐渐增多,  $C_2^+$  的产率由下降转为上升。这样,随着  $KSF$  的增大,除  $(CH_4 + H_2)$  的产率一直增大外,乙烯、丙烯和丁二烯的产率都出现一个最大值。其中丁二烯产率的最大值约在  $KSF = 2.5$  处,乙烯产率的最大值约在  $KSF = 5$  附近。

必须指出,上述讨论仅反映一般的规律,而具体的情况是比较复杂的,还与原料性质及反应的条件有关。

如对于较重的原料(如柴油)其适宜的  $KSF$  显然要小于轻油的。再者,即使当  $KSF$  相同时,高温短时间和低温长时间反应的产物分布也是有区别的。

##### 2. 裂解反应动力学模型

馏分油裂解的历程十分复杂,必须进行适当的简化,图 8-4-8 就是由大庆石油学院提出的一种简化的反应历程模型。

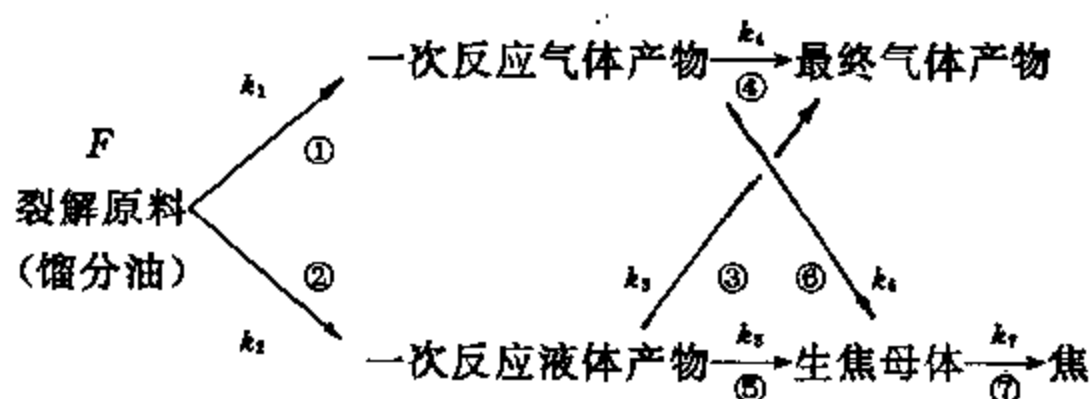
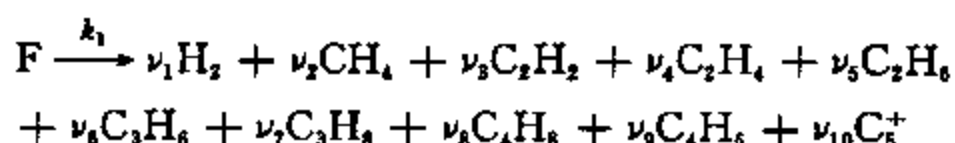


图 8-4-8 馏分油裂解反应历程

图中的反应①、②为一次反应，反应③、④为生成气体的二次反应，反应⑤、⑥、⑦为生焦的反应。

对于生成气体的一次反应可用下式表示：



式中的  $\nu_i$  为各产物组分的一次反应选择性系数，它们是反应温度和反应深度的函数。至于二次反应的情况就更加复杂，此处不再赘述。

对于一定的原料，其高温热解的动力学参数，目前仍是以实测的数据为基础，按照一定的模型加以处理而得。对于组成不同的原料，则还需用 *BMC* 值或 *PONA* 值等进行关联。

## 第五节 减粘裂化

### 一、概 述

减粘裂化(Visbreaking)是重油轻度热转化过程。按目的分为两种类型，一种是降低重油的粘度和倾点，使之可少掺或不掺轻质油而得到合格的燃料油，另一种是生产中间馏分，为进一步轻质化的过程提供原料。减粘裂化由于工艺简单、投资少、效益好，现仍为重油加工的重要手段。

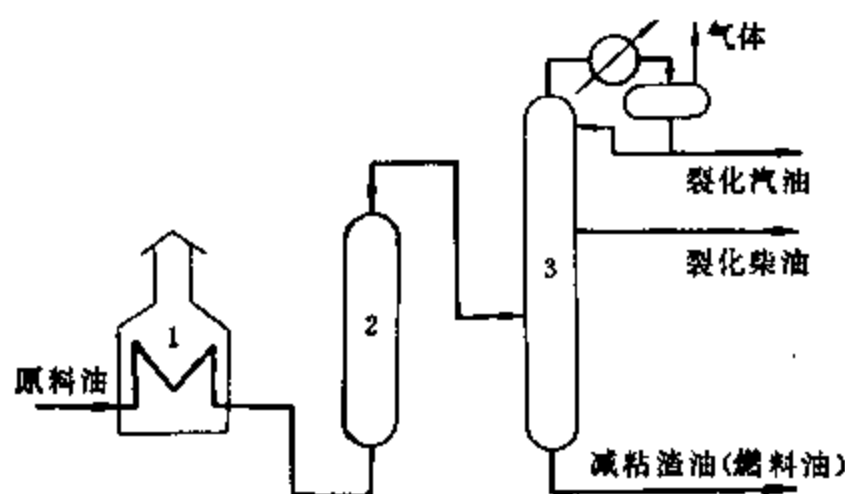


图 8-5-1 反应塔式减粘裂化原理流程

1—加热炉；2—反应塔；3—分馏塔

减粘裂化的原料主要是减压渣油，也有用常压渣油的。减粘裂化的反应温度在  $380 \sim 450^\circ\text{C}$  之间，压力为  $0.5 \sim 1.0\text{MPa}$ ，反应时间为几十分钟至几小时。减粘裂化可以在加热炉管内或在反应器内进行。近年来大多采用上流式反应器，其中装有开孔率自下而上逐渐加大的

筛板，以减少返混。减粘裂化的原理流程如图 8-5-1 所示。

减粘裂化的反应深度视其目的而定。如果为了得到合格的燃料油或减少掺入的轻质馏分（为了降低粘度）的比例，就只需要进行浅度的热转化。有时，甚至可以省去加热炉，将减压蒸馏塔底出来的渣油在高温下保持一段时间，即可达到减粘的效果，这就是所谓延迟减粘裂化。如果目的是最大限度地取得馏分油以供进一步轻质化，则需要进行深度的减粘裂化，这就是所谓高转化率反应塔裂化(HSC, High Conversion Soaker Cracking)。

减粘裂化的产物主要是能用作燃料油的减粘残渣油以及中间馏分,此外,尚有少量的裂化气以及裂化汽油,其典型的产率及性质数据如表 8-5-1 所示。

表 8-5-1 减粘裂化产物的产率及性质

工艺类型	延迟减粘	常 规 减 粘		高转化率减粘
原 料	鲁宁管输原油 减渣	胜利辽河混合 原油减渣	大庆原油 减渣	罗马什金原油 减渣
反应温度, °C	380	430	420	430
反应时间, min	180	27	57	60
产物产率, m%				
裂化气	1.0	1.4	1.3	3.3
C <sub>5</sub> ~200°C	} 1.0	3.5	2.0	5.0
200~350°C		4.1	2.5	15.5
350~500°C	} 98.0	} 91.0	} 93.6	39.0
>500°C				37.2
原料渣油粘度 (100°C), mm <sup>2</sup> /s	103.0	578	121.6	—
减粘渣油粘度 (100°C), mm <sup>2</sup> /s	38.7	70.7	55.4	—

## 二、渣油减粘裂化反应

### 1. 渣油减粘裂化反应特点

同为热转化,渣油减粘裂化和高温热解有其相似之处,但又有很大差别。就原料而言,高温热解用的是以烃类为主要成分的馏分油,而减粘裂化用的主要是减压渣油,它不仅分子量较大,而且含有相当多的非烃类(胶质和沥青质);就反应温度而言,高温热解的温度高达 750~900°C,而减粘裂化的温度显著较低,只在 400°C 左右,这就导致高温热解主要是气相热反应,而减粘裂化则主要是液相热反应。

常压下 1cm<sup>3</sup> 气体中含有约 10<sup>19</sup> 个分子,而同样体积的液体中则含约 10<sup>21</sup> 个分子,也就是说液体中分子的浓度相当于气体在 10MPa 下的浓度。可见液相进行的反应相当于高压下的气相反应。因而油品在液相热转化时,同样温度下将比气相反应产生更多的缩合产物,而分解产物则会较少。

油品的液相热反应与气相反应一样也是遵循自由基链反应历程进行的。但是在气相中当烃类分子分裂为自由基以后随即很快分散开,而在液相中的自由基却被周围分子象“笼子”一样包围起来。要使形成的自由基分散开,必须克服从“笼子”中扩散出来的额外的势垒。这就是所谓“笼蔽效应”。相对于气相反应而言,这种“笼蔽效应”会改变液相反应的活化能和反应速度。

### 2. 渣油减粘裂化中组成的变化

如前所述,渣油的组成可用饱和分、芳香分、胶质和庚烷沥青质四组分来加以表示。

图 8-5-2 为胜利减压渣油在热转化过程中组成的变化。由图可见,在一定范围内,随着反

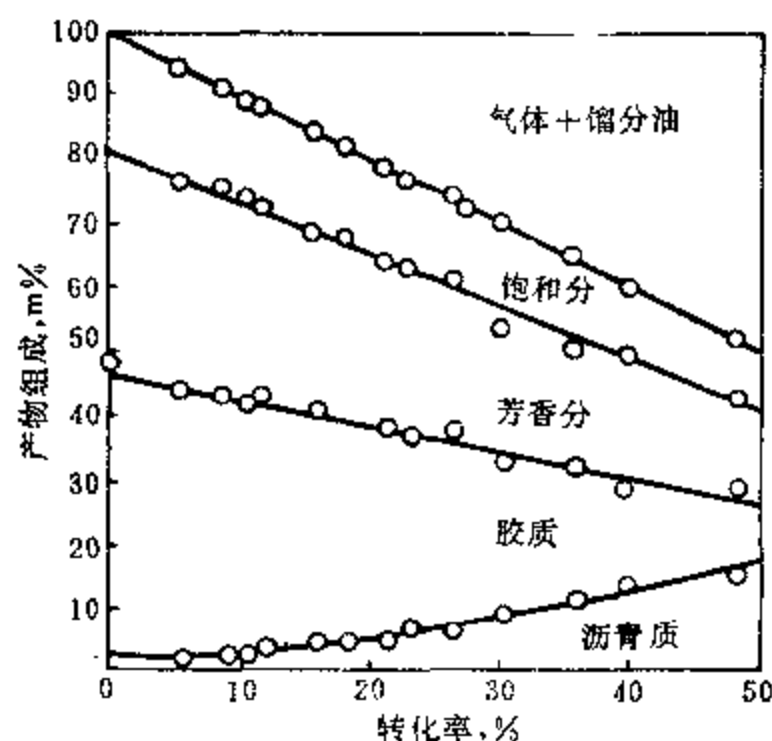


图 8-5-2 胜利减压渣油的热转化转化率与产物组成的关系

应深度的增加,气体和馏分油等裂化产物的产率逐渐增大;同时,饱和分、芳香分、胶质的含量逐渐减少,其中尤其以胶质的含量的降低更为显著,而沥青质的含量则明显地不断增多。就每个组分而言,饱和分主要发生裂解反应,变成分子量较小的馏分油和气体;芳香分除因侧链断裂变成较小的分子外,同时还会缩合成较大的分子;至于胶质,一方面会裂解变成较小的分子,而另一方面则较易于缩合生成沥青质。

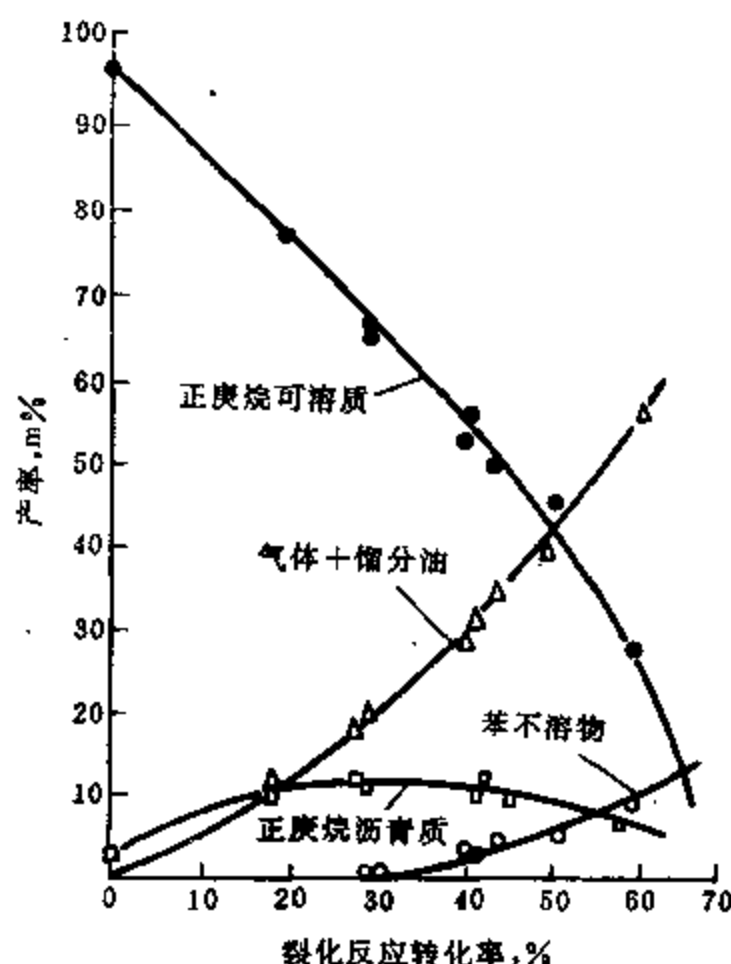


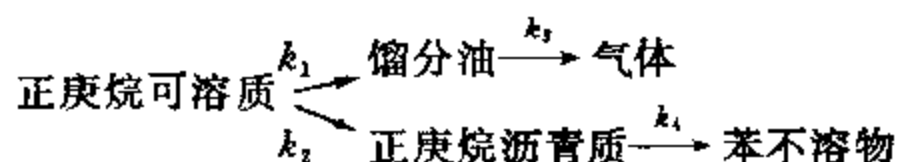
图 8-5-3 欢喜岭减压渣油热转化转化率与产物组成的关系

图 8-5-3 为欢喜岭减压渣油热转化过程中组成的变化。此图除和图 8-5-2 一样,说明随着反应深度的加深,气体和馏分油的产率增大、体系中可溶质(饱和分、芳香分及胶质的总和)的含量减少、沥青质的含量在一定范围内增多外,同时还可看出,当反应达到一定的深度后,沥青质的含量越过最高点转而下降,而体系中出现了苯不溶物(焦)。由于减粘渣油一般是用作燃料油的,所以其中不允许有苯不溶物存在,因此,减粘裂化的反应深度不能太深。以图 8-5-3 为例,欢喜岭减压渣油减粘裂化的转化率不能超过 28%,否则就会有焦生成。

### 3. 渣油减粘裂化反应动力学模型

减压渣油本身的组成已十分复杂,经热反应后其体系就更加复杂,所以对于它的热转化动力学行为只能根据实验结果加以简化处理。对于含有如此众多组分的渣油,显然不可能按每个单体组分来研究其反应动力学。针对此类复杂的体系,J. Wei 提出了按集总(Lump)进行动力学研究的方法。这就是把体系中动力学性质相似的化合物或结构单元归为一个集总,而在反应模型中把一个集总看作是一个虚拟的组分。

渣油热转化反应历程的比较简单模型可表示如下:



这个五集总模型表示渣油的热转化是平行-连串反应,一方面是裂解成较小的分子直至气体,另一方面则是缩合成较大的分子直至焦炭。裂解反应导致  $H/C$  增大,缩合反应导致  $H/C$  减小,这两类反应同时存在才能保持原料和产物的  $H/C$  平衡。一般认为,其中裂解反应接近表观一级,而缩合反应接近表观二级,但实际情况有时并不一定是这样,具体的表观反应级数可

根据实验数据求定。减压渣油热裂解的表观活化能约在  $160 \sim 240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

上述模型中把正庚烷可溶质当作一个集总,而其中饱和分、芳香分和胶质的反应性能是有显著差别的;再者,这两个平行的反应串之间并不是没有联系而是互有交叉的。据此,石油大学提出了一种以渣油四组分为基础的七集总反应模型,见图 8-5-4。

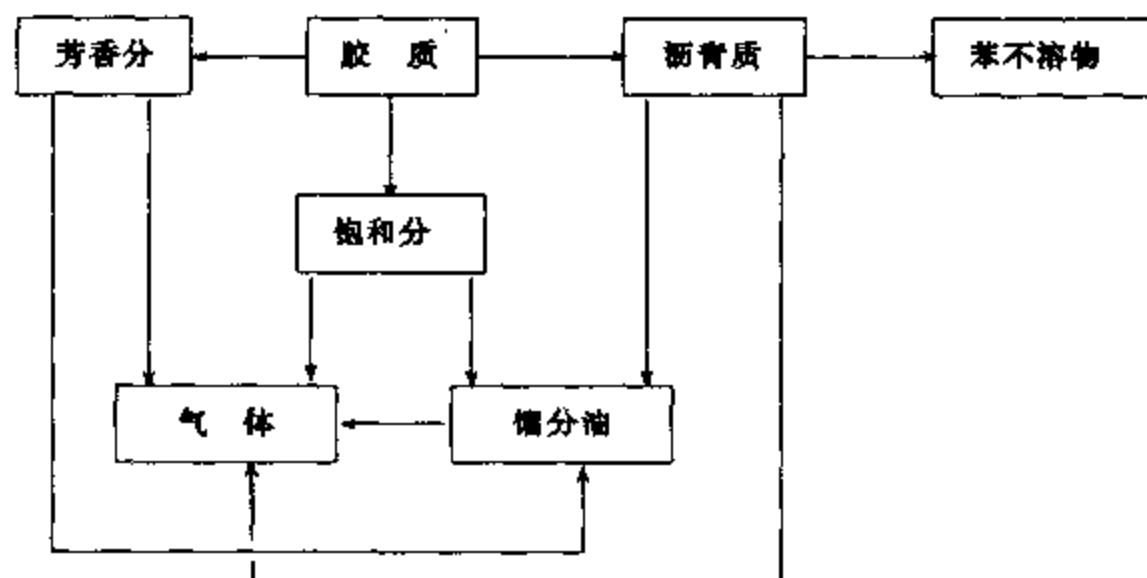


图 8-5-4 减压渣油热转化的七集总反应动力学模型

尚须说明,其中除气体和苯不溶物已是最终产物外,其余五个集总之间的变化往往是双向的。此模型中胶质居于中心位置,对于胶质含量一般达一半左右的我国减压渣油的减粘裂化,此模型比较适用。

### 三、渣油在减粘裂化过程中胶体性质的变化

在第一章中已阐明,减压渣油是一种胶体分散体系,其分散相是以沥青质为核心并吸附以胶质形成的胶束。由于胶质的胶溶作用,在未进行热加工之前渣油胶体体系是比较稳定的。但是,在热加工过程中,当反应进行到一定深度后,其胶体性质就会受到破坏,分散体系变得不稳定,进而分出另一个相。这种分相的情况对于生产合格燃料油也是不允许的。所以,限制渣油减粘裂化反应深度的因素还不只是焦的生成。实际上,因渣油胶体体系的破坏而导致相的分离,进而出现沉淀分层现象,才是减粘裂化反应深度的限制因素。这在燃料油产品性质中称为安定性或相容性。

渣油在热转化过程中胶体分散状态的变化是由于体系的化学组成变化所致。如前所述,热转化时,由于缩合反应,渣油中作为分散相的沥青质的含量逐渐增多,而裂解反应不仅使分散介质的粘度变小,还使其芳香性减弱;再者,作为胶溶组分的胶质的含量则逐渐减少。这些变化都会导致分散相和分散介质间的相容性变差,不利于胶体的稳定。这样,变化到一定程度后,便会导致沥青质不能全部在体系中稳定地胶溶,而发生部分沥青质聚集分层的现象。一般来说,原料中沥青质含量越高,则满足安定性要求的最大转化率越小。当用掺入轻馏分以降低渣油粘度生产燃料油时,也需特别注意这个问题。如掺入的轻馏分过多或轻馏分的石蜡性太强时,都会因使胶体体系不稳定而导致分层。为此,最好采用芳香性较强的催化裂化柴油或澄清油等为稀释剂,并通过试验确定其适宜的掺入比例。

### 四、渣油减粘裂化的影响因素

#### 1. 反应温度对减粘裂化的影响

减粘裂化的反应温度一般为  $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,但在较低的温度(如  $380^{\circ}\text{C}$ )下如时间足够长也

能达到一定的减粘效果。不言而喻,温度升高,反应速度也随之增快。如图 8-5-5 所示,若反应时间相同,温度越高转化率也就越高。

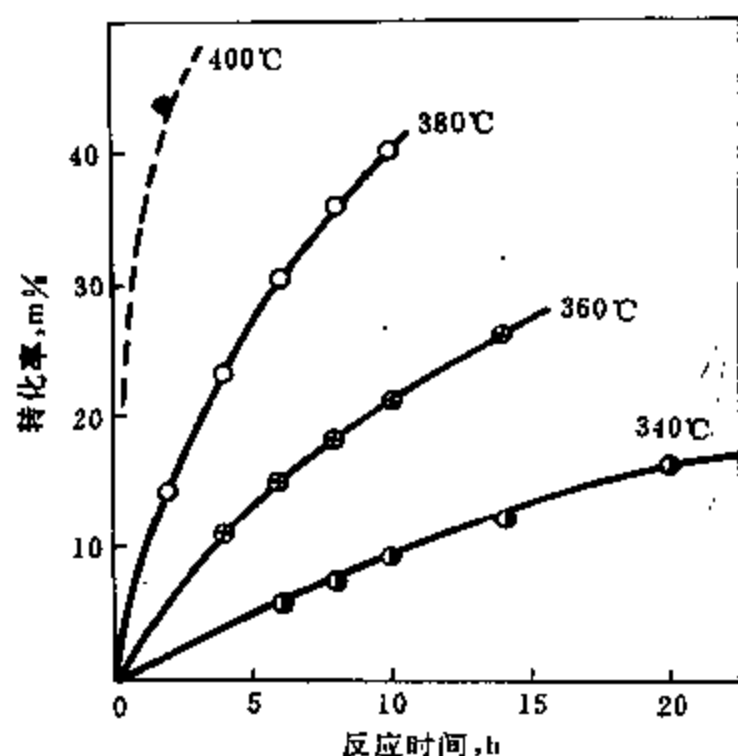


图 8-5-5 不同温度下胜利减压渣油减粘裂化反应时间与转化率的关系

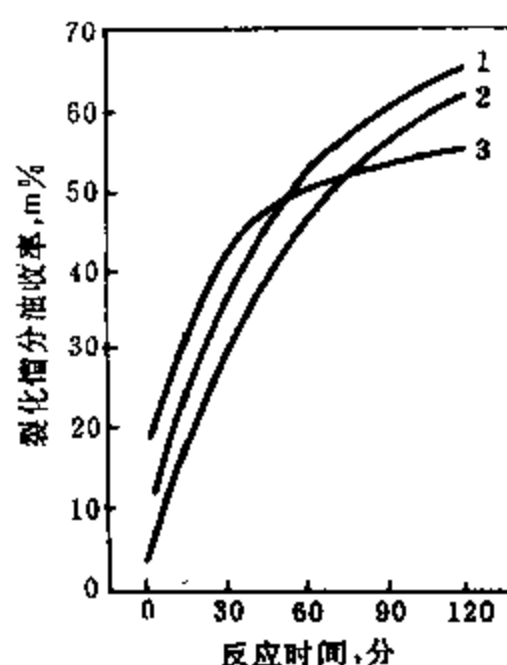


图 8-5-6 几种减压渣油的反应时间与裂化馏分油收率的关系(430℃)  
1-大庆; 2-苏门答腊; 3-科威特。

## 2. 反应时间对减粘裂化的影响

减粘裂化的反应时间随工艺流程、设备及原料的性质的不同而有很大差别,可从几分钟到几小时,一般为几十分钟。从图 8-5-6 可见,减粘裂化的裂化转化率是随反应时间的增加而增加的,而其增长的趋势则逐渐变缓。

在本章第四节中已述及,就热反应而言,反应温度与反应时间在一定的范围内存在着相互补偿的关系,即高温短时间或低温长时间可以达到相同的转化率。减粘裂化一般采用较低温度和较长时间的反应条件。

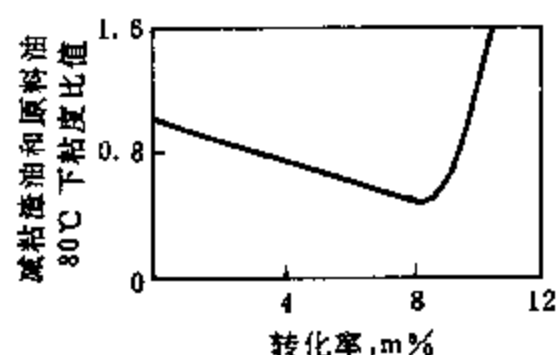


图 8-5-7 罗马什金减压渣油减粘裂化后粘度的变化

## 3. 反应压力对减粘裂化的影响

由于加压不利于裂解反应而有利于缩合反应,所以,减粘裂化一般都在较低的压力下操作。

尚须说明,减粘后渣油粘度的变化情况是与转化率有关的。在转化率较低时,由于裂解反应,渣油的粘度逐渐降低;而当反应深度较深时,其缩合反应渐占重要位置,这就导致转化后渣油的粘度降低到某一最低值后反而会急剧上升,如图 8-5-7 所示。

因此,从降低渣油粘度的角度来看,与这个粘度的最低点相应的反应条件是最佳的,当然,还需考虑其安定性能否满足要求。

## 五、临氢减粘裂化及供氢剂临氢减粘裂化

所谓临氢反应,就是指有氢气存在下的反应。和减粘裂化一样,临氢减粘裂化也是热激发的自由基链反应。氢的作用是它有可能捕获烃自由基而阻滞反应链的增长。相对而言,氢对缩合反应的抑制作用比对裂解反应的抑制作用更加显著。所以在氢压力下进行渣油减粘裂化的过程中,当达到相同的转化率时,其缩合产物的产率会低于不用氢气时的产率。也就是说,如以



不生成焦炭为反应转化率的限度,那么渣油临氢减粘裂化的最大转化率可以比常规的减粘裂化的最大转化率有所提高。由表 8-5-2、8-5-3 可见,在氢存在下,减粘裂化的最大转化率可以有相当程度的提高。

表 8-5-2 孤岛原油减压渣油在不生焦条件下的最大转化率

过 程	不生焦条件下的最大转化率, m%
减粘裂化	27.9
临氢减粘裂化	30.5
供氢剂减粘裂化*	43.0
供氢剂临氢减粘裂化*	45.9

\* 供氢剂为四氢萘。

实践证明,在渣油减粘裂化时,如掺入供氢剂(如四氢萘),同样可以相对抑制其缩合反应,从而相当大幅度地提高其不生焦条件下的最大转化率。以孤岛减渣为例,如表 8-5-2 所示,与常规减粘裂化相比,供氢剂减粘裂化的最大转化率可相对提高约 50%。在反应过程中,四氢萘分子中环烷环的亚甲基上的氢原子,因相邻芳环的影响而比较活泼,所以易于被烃自由基夺走,使四氢萘转化为萘。这样,四氢萘就起到了供氢作用。在工业上,可以用富含萘系结构的馏分(如催化柴油等)为原料,经过加氢使其中的一个芳香环饱和而变成四氢萘型的结构,而充当供氢剂。此类供氢剂可以通过加氢循环使用。

近年来,还发展了一种在临氢减粘裂化时加入某些具有催化活性物质的方法,这样便可使氢活化,进一步相对抑制缩合反应,从而在更大程度上提高减压渣油的转化率,见表 8-5-3。

表 8-5-3 阿拉伯重质原油(沙法尼亚)减压渣油减粘裂化及临氢减粘裂化的产物分布

项 目	减粘裂化	临 氢 减粘裂化	有催化活性物质存在 下的临氢减粘裂化
最大转化率*, m%	32.7	40.0	47.7
产物, m%			
H <sub>2</sub> S+NH <sub>3</sub>	0.3	0.7	1.1
气 体	2.2	2.2	2.2
汽 油	5.0	5.1	5.2
常压柴油	11.5	14.7	17.5
减压柴油	20.5	23.5	27.5
减粘渣油	60.5	54.0	47.0
氢分压, MPa	—	7.0	7.0
氢耗, m%	—	0.2	0.5

\* 此值以减粘渣油不分层为限度。

## 第六节 延迟焦化

### 一、概 述

延迟焦化(Delayed coking)是在较高反应温度和较长反应时间的条件下,使渣油发生深度热转化反应,生成焦化气体、焦化汽油、焦化柴油、重质馏分油(焦化蜡油)和石油焦的过程。延

迟焦化是目前重油加工最主要的手段,其目的是使渣油经过脱碳,最大限度地获取馏分油,包括部分轻质馏分及相当多的可供进一步轻质化的重质馏分油。其原料一般为减压渣油,也可用常压渣油。

与减粘裂化相比,它们的共同点是都为液相热转化,其不同点是减粘裂化的转化深度较浅,采用较低的温度和较短的反应时间,以不出现分相及不生成焦炭为限;而延迟焦化的转化深度很深,采用较高的温度及较长的反应时间,其原料几乎完全转化,且生成大量的焦炭。

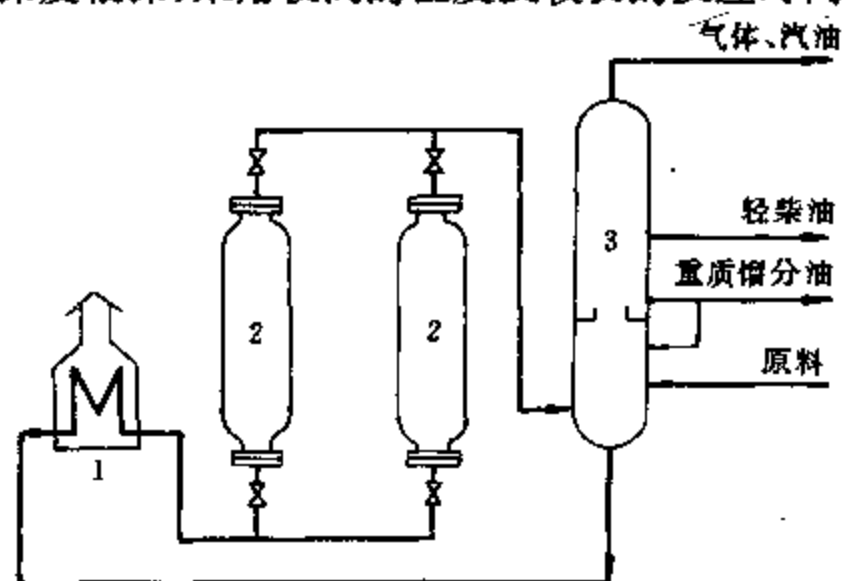


图 8-6-1 延迟焦化原理流程图

1—加热炉;2—焦炭塔;3—分馏塔

延迟焦化的原理流程如图 8-6-1 所示,此过程的特点之一是,必须向炉管中注水,以显著增加流速,降低原料在其中的停留时间(仅为几秒),从而避免炉管结焦,而将结焦的过程延迟到焦炭塔中进行。加热炉出口的温度约为 500℃,由于焦化是吸热反应,在焦炭塔中温度有所降低,一般焦炭塔塔顶温度在 415~460℃ 之间。原料在焦炭塔中停留时间较长,此过程是半连续的。延迟焦化装置中至少有两个焦炭塔,待一个焦炭塔中的焦积到一定高度后即切换进入到另一个焦炭塔,切换的时间约为 24 小时。

延迟焦化的产物分布随原料的性质及反应条件不同而不同,表 8-6-1 所列为一些典型的数据。由表可见,焦化汽油馏分的辛烷值较低,仅 60 左右;溴价较高,在 40~60gBr/100g 之间,安定性较差,必须经加氢精制以改善其安定性。焦化柴油馏分的十六烷值较高,可达 50 左右;但溴价也较高(35~40gBr/100g 之间),也需经加氢精制才能成为合格产品。焦化重馏分油(焦化蜡油)可以作为催化裂化或加氢裂化的原料。延迟石油焦的挥发分较高(8~12%),经 1300℃ 锻烧后可降至 0.5% 以下,可以用作冶炼工业和化学工业的原料。从含硫原油(如胜利原油)渣油得到石油焦中的硫含量也较高。表 8-6-2 所列为焦化气的典型组成。由表可见,此类热加工所产气体组成的特点是  $C_1$ 、 $C_2$  组分的含量多于  $C_3$ 、 $C_4$  组分的含量,同时烯烃的含量也较多,可供进一步利用。焦化气中的  $C_1$ 、 $C_2$  干气还可以通过水蒸气转化法为合成氨或加氢装置提供氢气。

重油的焦化过程现主要采用延迟焦化工艺,此外,还有流化焦化(Fluid coking)、灵活焦化(Flexicoking)工艺。流化焦化反应器内为流化状态的高温焦炭粉粒,原料在焦粒表面发生焦化反应,生成的焦炭继续附着在焦粒上。在反应过程中不断引出焦炭粉粒送入烧焦器,用空气烧去部分焦,热焦粒再循环回反应器,为原料的焦化反应提供所需的热量,过多的焦炭粉粒则从系统中排出。流化焦化的焦炭产率低于延迟焦化的,但其焦粉只能用作一般燃料,不能生产冶金电极焦。所谓灵活焦化,其工艺过程基本与流化焦化相似,只是增加了将焦炭用水蒸气转化为( $H_2+CO$ )的设备,所得的气体可以作为燃料气,也可以作为合成气。

## 二、原料及反应条件对延迟焦化的影响

### 1. 原料对延迟焦化的影响

由表 8-6-1 可见,延迟焦化的产物分布与原料的性质有密切的联系,石蜡基大庆减压渣油的焦炭产率只有 14.0%,液收率高达 77.7%;而中间基的胜利和辽河减压渣油的焦炭产率高达 24% 左右,液收率则明显较低。经验表明,渣油延迟焦化的焦炭产率与原料的残炭值直接相

关,一般情况下焦炭产率约为原料残炭值的 1.5~2.0 倍。这是由于残炭值较高的原料中含有较多的易于缩合的稠环芳香性组分所致。再者,原料的密度与焦炭产率之间也有类似的关系,这是由于密度较大的原料一般其残炭值也较高。

表 8-6-1 几种减压渣油延迟焦化的产物分布及产物性质  
(炉出口温度 500°C)

焦化原料	大庆减压渣油	胜利减压渣油	辽河减压渣油
原料性质			
$d_{4}^{20}$	0.9220	0.9698	0.9717
残炭值, m%	7.2	13.8	14.0
硫含量, m%	0.17	1.26	0.31
产物产率, m%			
焦化气	8.3	6.8	9.9
焦化汽油	15.7	14.7	15.0
焦化柴油	36.3	35.6	25.3
焦化重馏分油	25.7	19.0	25.2
焦炭	14.0	23.9	24.6
液体收率	77.7	69.3	65.5
汽油性质			
溴价, gBr/100g	41.4	57.0	58.0
硫含量, ppm	100	—	1100
MON	58.5	61.8	60.8
柴油性质			
溴价, gBr/100g	37.8	39.0	35.0
硫含量, ppm	1500	—	1900
凝点, °C	-12	-11	-15
十六烷值	56	48	49
重馏分油性质			
硫含量, %	0.29	1.21	0.26
凝点, °C	35	32	27
残炭值, m%	0.31	0.74	0.21
焦炭性质			
硫含量, m%	0.38	1.66	0.38
挥发分, m%	8.9	8.8	9.0

表 8-6-2 焦化气的组成(m%)

焦化原料	大庆减压渣油	胜利减压渣油
H <sub>2</sub> S	0.58	0.66
H <sub>2</sub>	0.66	0.74
CH <sub>4</sub>	26.61	30.39
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	21.23	19.00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.97	3.31
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	18.09	15.12
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10.55	8.21
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	10.78	8.85
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	7.53	7.72
C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	51.81	52.70
C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	46.95	39.90
烯烃合计	22.05	19.24

还需指出,原料的组成和性质不仅影响焦炭的产率,而且还影响焦炭的质量。焦炭的硫含量虽也与反应的条件有关,但主要取决于原料中的硫含量。如要得到能制取超高功率石墨电极的优质焦,则需用热裂化渣油、催化裂化澄清油、糠醛抽出油和乙烯焦油等作为焦化原料。这些原料的共同特点是都含有较多的芳香结构,易于缩合生成各向异性的优质针状焦。

## 2. 反应温度对延迟焦化的影响

加热炉出口温度是延迟焦化的重要操作指标,此温度越高,焦炭塔中的温度也越高,渣油的反应速度和反应深度都增大,其气体及汽油、柴油馏分的产率提高,重馏分油和焦炭的产率降低,所产焦炭的挥发分降低。但是,加热炉出口温度受到加热炉加热负荷的限制,同时,过高的温度会使炉管易于结焦,影响开工周期。实际生产中,加热炉出口温度一般都在 480~515℃ 之间,对于残炭值较高易于结焦的原料油,则温度可以稍低一些。

## 3. 反应压力对延迟焦化的影响

如前所述,加压对于热裂解反应是不利的,而有利于缩合反应。就延迟焦化过程而言,其目的是希望多产馏分油而少产焦炭。在较低的压力下馏分油的产率较高,如图 8-6-2 所示,所以焦炭塔的操作压力通常为 0.15~0.17MPa。

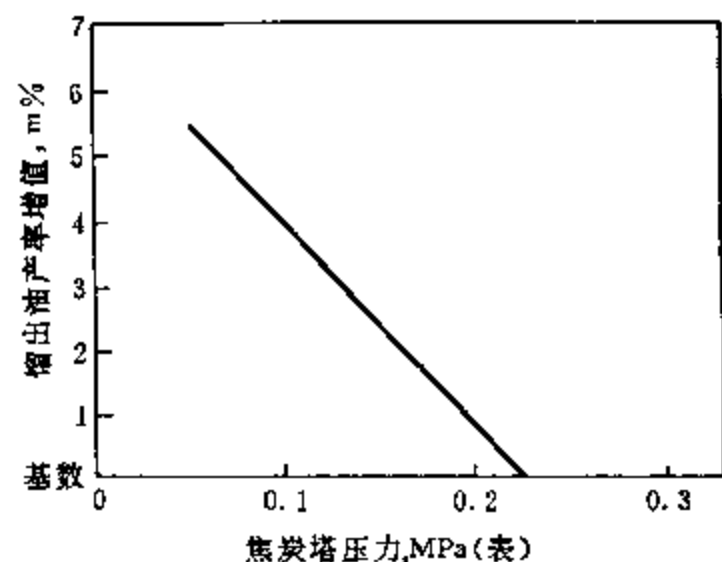


图 8-6-2 焦炭塔压力对焦化馏出油产率的影响

## 4. 循环比对延迟焦化的影响

在延迟焦化过程中,从焦炭塔顶逸出的产物中的较重部分(循环油)是在装置中循环进行反应的。所谓循环比是指焦化分馏塔内一部分比焦化馏出油重的循环油量与原料油量的比值。循环比对焦化过程产物分布及产物性质有较大的影响,一般循环比增加,焦化汽油、柴油馏分的收率随之增加,而重馏分的收率随之减少,焦炭和焦化气的收率则增加。图 8-6-3 中胜利减压渣油延迟焦化产物分布随循环比的变化情况即为一例。由此可见,如欲多产馏分油少产

焦炭,应采用较小的循环比。

### 三、石油焦的生成

石油焦是石油液相热转化时经高度缩合生成的,它是一种含碳量很高(92~94%)、 $H/C$ 很低(原子比为0.2~0.9)的、部分石墨化的固体产物。迄今,尚没有从化学的角度对石油焦下严格的统一定义。在实际工作中,常把苯(或甲苯)不溶物定义为焦炭。对于苯不溶物还可使用喹啉为溶剂,把它分为苯不溶-喹啉可溶物(BI-QS)和喹啉不溶物(QI)两部分;如以 $CS_2$ 为溶剂,则可分为苯不溶- $CS_2$ 可溶物(Carbenes,炭青质)和 $CS_2$ 不溶物(Carboids,油焦质)。目前应用较多的为前一种以喹啉为溶剂的分离方法。

渣油中的烷烃、环烷烃并不能直接生成焦炭,而是裂化后再经过芳构化和缩合等二次反应才转化成焦炭。表8-6-3所列为以碳原子计的几种芳烃的标准摩尔生成吉布斯自由能,由表可见,芳香烃的缩合是吉布斯自由能减少的过程,这说明了此反应在热力学上的可能性。

表 8-6-3 芳香烃 298k 时的标准摩尔生成吉布斯自由能,  $\Delta G_m^\ominus$ , kJ/摩尔碳原子

芳香烃	苯	萘	蒽	苝	石墨
$\Delta G_m^\ominus$ , kJ/摩尔碳原子	20.6	19.8	18.8	16.8	0

一般认为,在减压渣油热转化反应过程中,焦炭的形成大体经由下列途径:

芳香分→胶质→沥青质→焦炭

就减压渣油中的四个组分而言,它们单独进行热反应时,其生焦的倾向是有很大的差异的。表8-6-4中胜利减压渣油及其饱和分、芳香分和胶质的生焦数据清楚地表明:在该试验条件下,饱和分不生焦;芳香分在反应条件苛刻时会生焦,但其量较少;胶质则很容易转化为沥青质进而生焦。可见胶质、沥青质是渣油中生焦的主要来源。

表 8-6-4 胜利减压渣油及其组分的生焦状况  
(反应时间为 90 分钟)

试 样	焦炭(苯不溶物)产率, m%		
	400°C	420°C	440°C
减压渣油	0.3	7.7	10.5
饱和分	0	0	0
芳香分	0	0.2	3.0
胶 质	1.7	19.5	23.3

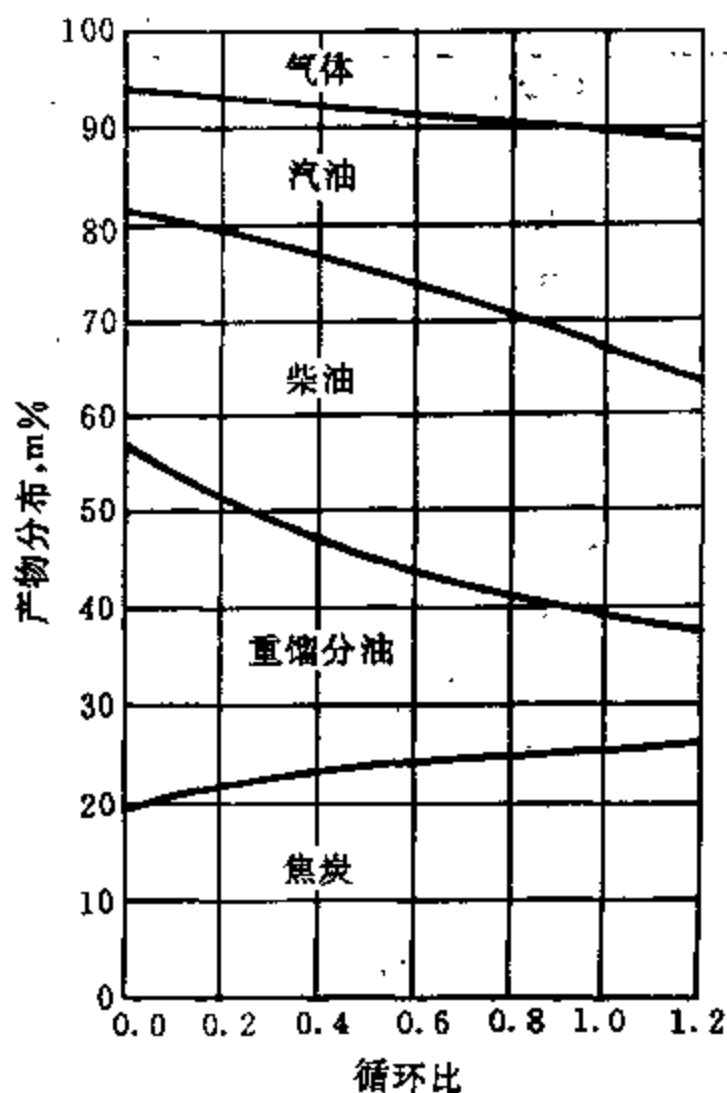


图 8-6-3 胜利减压渣油延迟焦化循环比与产物分布的关系

进一步的研究表明,由沥青质形成焦炭的过程是很复杂的。一般认为,稳定地分散在渣油体系中的沥青质是不会直接缩合成焦炭的。只有当热转化达到一定深度后,其中沥青质的含量和性质超过了分散介质所能相容的程度,这时部分沥青质就会分出,聚集成为另外一个相,并在这个相中进一步缩合成为焦炭。

渣油热转化中所形成的焦炭在结构和性质上并不都是一样的,可大体分为两种类型。一类是在光、热、电等物理性质上各向同性的,它不易石墨化,不能作为电极焦原料;另一类是在光、热、电等物理性质上各向异性的,它易于石墨化,可用作制取电极的原料。至于究竟生成的是哪一类焦,这就取决于原料的化学组成和反应条件了。

研究还表明,可石墨化焦形成的前驱是碳质中间相(Carbonaceous mesophase)。大家知道,芳香环是平面结构的,随着芳烃的缩合其平面逐渐增大,由于芳香环系之间的 $\pi$ - $\pi$ 分子间作用力,使得稠环芳香片状分子相互作用而堆积在一起,这样便在体系中出现一个有明显界面的新相。它既具有各向异性的晶体特性,又有能流动的流体特性,故称为碳质中间相。由于表面张力作用,这个中间相常是呈球状的,所以,亦称为小球体。这种碳质中间相小球体的结构主

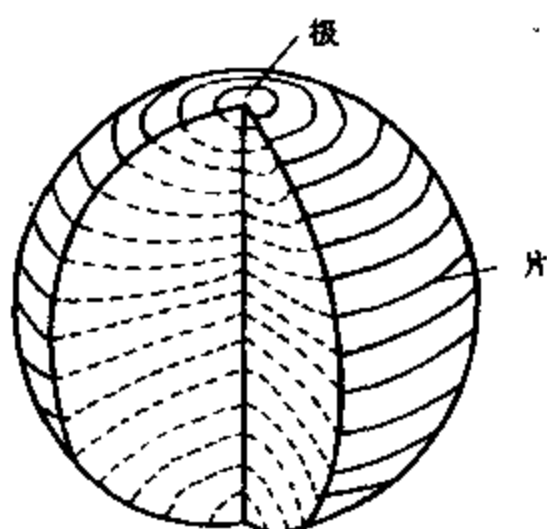


图 8-6-4 地球仪型碳质中间相小球体结构示意图

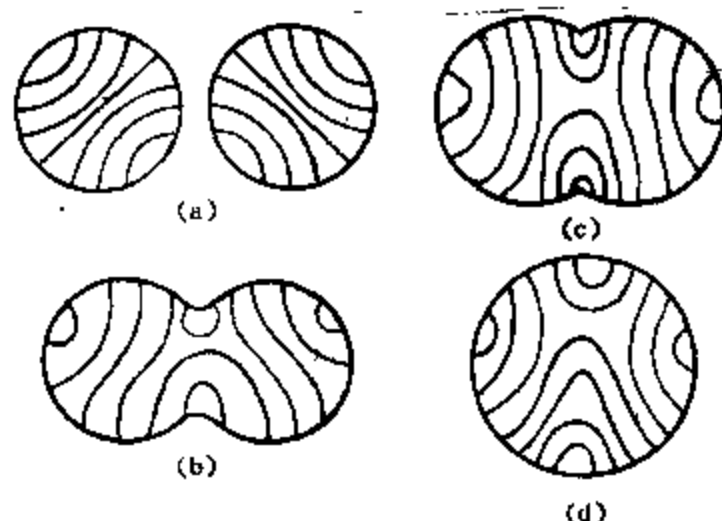


图 8-6-5 小球体融并示意图

a—接触前; b—开始融并;  
c—深度融并; d—形成复球

要是地球仪型的(如图 8-6-4),也有洋葱型的和同心球型的等。由图可见,这种小球体内部有层次地整齐定向聚集着很多稠环芳烃分子,所以它具有明显的各向异性的特征。在研究中,常把喹啉不溶物定义为中间相。

随着反应的加深,这种碳质中间相小球体在体系中有一个初生和成长、相遇和融并、增粘和老化以及定向和固化的变化过程。刚生成的小球体的直径很小,只有百分之几 $\mu\text{m}$ ,它在高温下能溶于母液,在低温下又能析出。随后小球体逐渐长大,最大的直径可达几百 $\mu\text{m}$ 。各小球体相遇后,会由于表面张力的作用而发生芳烃层片插入,从而融并形成复球(如图 8-6-5)。经多次反复融并,复球越来越大,逐渐变成流动的整体中间相,尔后再固化成为焦炭。

碳质中间相小球体的上述变化过程直接影响所形成焦炭的结构和质量。如原料中含胶质、沥青质较多,在热转化时很容易生成小球体,但它们不易长大和融并,这些很小的小球体容易聚结而固化成各向同性的结构。而含芳香烃较多的原料虽然较难生成碳质中间相小球体,但生成的小球体易于长大和融并,进而定向和固化为易于石墨化的各向异性的结构。

## 主要参考文献

1. 侯祥麟主编,中国炼油技术,中国石化出版社,1991。
2. 林世雄主编,石油炼制工程(第二版),石油工业出版社,1988。

3. 邹仁奎编著,石油化工裂解原理与技术,化学工业出版社,1981.
4. 马加利尔,P. 3,石油化学加工过程理论基础,徐亦方等译,石油工业出版社,1982.
5. 徐先盛、竺宝英编译,渣油减粘裂化,烃加工出版社,1986.
6. 汤渭龙、王贤清、陆绍信等,石油化工,11(6),395(1982).
7. 侯凯湖、王宗祥,石油化工,15(3),145(1986).
8. 许玉明、程之光,石油学报(石油加工),1(3),13(1985).
9. 许玉明、程之光,石油学报(石油加工),1(4),19(1985).
10. 戴裕华、金钟康、龚维提,石油炼制,(10),8(1982).
11. 金义炯,石油炼制,(9),7(1991).
12. 钱树安,石油炼制,(1),14(1980).
13. 谢继玄、黄守惠,石油炼制,(1),20(1982).
14. 谢继玄,石油炼制,(3),16(1982).
15. 孙柏军、阙国和、梁文杰,石油炼制,(2),54(1991).
16. 孙柏军、阙国和、梁文杰,石油炼制,(4),62(1991).
17. 杨嘉谟、陈月珠、梁文杰,石油大学学报,13(6),56(1989).
18. 持田薰等,(日本)石油学会志,24(1),54(1982).
19. Brooks, B. T. , et al. , The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Reinhold Publishing Corp. , New York, 1955.
20. Albright, L. F. et al. , Pyrolysis: Theory and Industrial Practice, Academic Press, Inc. , New York, 1983.
21. Hobson, G. D. , Modern Petroleum Technology, 5th ed. , John Wiley and Sons, Chichester, 1984.
22. Проскуряков, В. А. , Дабкин, А. Е. , Химия Нефти и Газа, 2-изд. , Ленинград, «Химия», 1989.

## 第九章 催化裂化

### 第一节 概 述

由于催化作用的高效率和高选择性,石油的二次加工所用的主要是催化加工过程,诸如催化裂化、催化重整、催化加氢、催化烷基化、催化异构化等,所涉及的催化剂的类型很多,包括固体酸催化剂、金属催化剂及金属硫化物催化剂等。

催化裂化(Catalytic cracking)是在热和催化剂的作用下使重质油发生裂化反应,并转变为裂化气、辛烷值较高的汽油和柴油等产品的加工过程。由于原油中所含的直馏汽油及柴油的数量不能满足社会对内燃机燃料的要求,而直馏汽油辛烷值一般又太低,不能单独用作汽油机燃料,所以,在本世纪 40 年代,催化裂化过程便应运而生。在众多的石油催化加工过程中,催化裂化的应用最为广泛,目前,在世界上及在我国,催化裂化装置的处理量约占原油加工量的 30%,已成为最主要的石油二次加工过程。

催化裂化的原料主要是原油的减压馏分,近年来逐渐采用较重的原料,如常压渣油、减压渣油的脱沥青油或部分掺入减压渣油,当然,这些重质原料需要符合催化剂所能承受的质量要求。催化裂化最初的催化剂是天然白土,后为无定形的合成硅酸铝,现在主要是以无定形合成硅酸铝为基质并含有适量的结晶型硅酸盐的沸石分子筛,其形状为直径 20~100 $\mu\text{m}$  的微球。

催化裂化工艺发展的前期曾采用固定床反应器和移动床反应器,现已全部采用流化床反应器,称为流化催化裂化(Fluid catalytic cracking,简称 FCC)。高活性沸石分子筛催化剂在 60 年代的出现,使催化裂化反应速度大大加快,这就为普遍采用管式反应器(提升管)提供了条件。

催化裂化是个脱碳过程,原料油在裂化生成  $H/C$  较高的、分子量较小的产物的同时,必然还发生缩合反应,产生  $H/C$  比较低的产物,直至焦炭。这样,催化剂在反应过程中会很快被焦炭覆盖而暂时失去活性,只有随即把催化剂上的焦炭烧去,才能使催化剂恢复活性、循环使用。因此,催化裂化工艺装置必须包括反应和催化剂再生两个部分。

图 9-1-1 是典型的提升管催化裂化原理流程图,主要包括三个部分:①原料油催化裂化;②催化剂再生;③产物分离。原料油与重质循环油混合,从提升管反应器下部喷入,与再生后的高温催化剂接触,随即升温、气化并发生反应。反应的温度视原料而异,大致在 480~530 $^{\circ}\text{C}$  之间,压力为 0.1~0.3MPa,原料在反应器内的停留时间为 1~4 秒。反应后的油气与催化剂经沉降器和旋风分离器迅速分离,以减少二次反应。油气进入分馏塔分为裂化气和汽油、柴油及重质油(可循环作原料)。已结焦的催化剂经蒸汽汽提掉吸附的油后,进入流化再生器用空气烧去焦炭,使其活性得到恢复,以循环使用。再生的温度视催化剂的组成和性质而异,约在 600~700 $^{\circ}\text{C}$  范围内。催化裂化反应是吸热的,其反应热为 400~700kJ/kg 原料,而催化剂的再生是强放热的,其热效应为 34000kJ/kg 焦炭,所以,催化剂再生所放出的热量一般足以满足原料反应所需的。当原料较重、生焦较多时,往往还有富余的热量需要取出、加以利用。催化剂在循环中



会有一定的损失,需要不时加以补充。一般情况下,每加工1吨原料约损失催化剂0.6~1.0kg,对掺渣油原料则有时更多些。

催化裂化的产物分布随原料和催化剂的组成、性质以及反应条件的不同而有所差异。表9-1-1是催化裂化反应的典型数据。在一般工业条件下,催化裂化气体产率为10~20%,可作进一步合成高辛烷值汽油组分等的原料;汽油产率为30~60%;柴油的产率根据需要而定,为0~40%;此外,还有4~7%的焦炭沉积在催化剂表面,它可用空气烧去以提供热量,不能作为产品。根据统计,1992年全国催化裂化装置的汽油收率为48.03%,轻柴油收率为26.11%,液化气收率为10.49%,干气收率为4.85%,焦炭收率为5.66%。

表9-1-1 催化裂化反应的典型数据  
(提升管反应,Y-15型沸石催化剂)

原 料	大庆原油减压馏分	胜利原油减压馏分	辽河原油减压馏分
原料性质			
$d_{4}^{20}$	0.8593	0.8996	0.9140
折射率, $n_D^{20}$	1.4625	1.4803	—
苯胺点, $^{\circ}\text{C}$	>105	91.0	78.2
H含量,m%	13.3	12.7	11.7
特性因数K	12.5	12.0	11.8
反应条件			
反应温度, $^{\circ}\text{C}$	490	473	508
再生温度, $^{\circ}\text{C}$	682	676	738
催化剂/油	3.3	4.1	3.6
回炼比	0.40	0.76	0.47
转化率*,m%	70.2	61.5	61.0
产品产率,m%			
气 体	13.5	9.7	15.2
汽 油	52.6	46.9	40.5
轻柴油	25.3	36.8	33.7
重柴油	4.5	1.7	2.3
油 浆	0	0	3.4
焦 炭	4.1	4.4	5.0
损 失	0	0.5	0.3
轻质油收率	77.9	83.7	73.8
产品质量			
汽油辛烷值(MON)	78.1	79.0	80.1
汽油诱导期,min	665	765	825
柴油十六烷值	42	34.7	24.8

\* 对于催化裂化,习惯上以气体、汽油及焦炭产率之和表示其转化率。

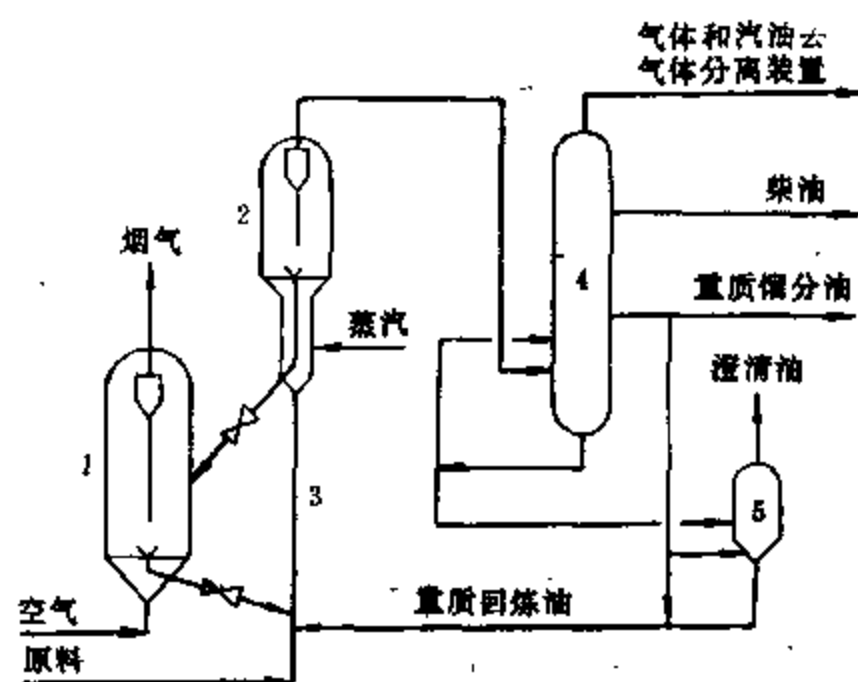


图9-1-1 提升管催化裂化原理流程

1—催化剂再生器;2—沉降器;3—提升管反应器;4—分馏塔;5—澄清罐

## 第二节 催化裂化反应

在催化剂的作用下,石油的裂化反应活化能显著降低(约为 40~60kJ/mol),在相同温度下其反应速度比热裂化反应加快若干个数量级,同时,其反应产物与热裂化相比也明显不同,这说明催化裂化和热裂化在反应历程上是有本质差异的。石油催化裂化过程中的反应是极其复杂的,既有催化反应又有热反应,既有一次反应又有二次反应,反应物与产物之间又会进行反应。所以,迄今还有许多问题尚无定论,本节主要讨论各族烃类在裂化催化剂作用下的一次反应。

### 一、催化裂化反应的正碳离子历程

目前,一般均认为在裂化催化剂作用下,烃类并不象单纯受热时那样遵循自由基链反应历程进行转化,而是遵循正碳离子历程进行反应的。其根据是液态酸催化反应已确证属于正碳离子历程,而所有的裂化催化剂都具有酸性,并已在固体酸催化剂表面上检测出烃分子与酸中心形成的正碳离子的存在。

典型的正碳离子是含有一个三价碳原子和带有一个正电荷的离子,它们都有一个空轨道,如  $\text{CH}_3^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$  等。另一种正碳离子则具有通过配价键结合形成的八电子层,如  $\text{CH}_5^+$  等。这些正碳离子都是非常活泼的活性中间体。图 9-2-1 为仲丙基正碳离子的结构图。

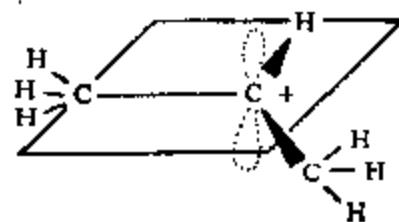
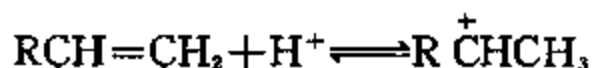


图 9-2-1 仲丙基正碳离子的结构

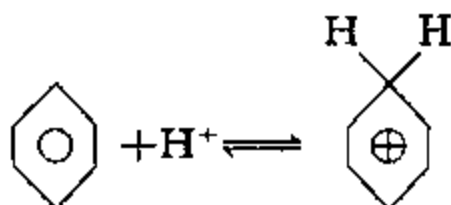
#### 1. 正碳离子的形成

裂化催化剂都属于固体酸类的物质,其表面上既有质子酸(Brønsted 酸,简称 B 酸)中心又有非质子酸(Lewis 酸,简称 L 酸)中心,这些酸中心的存在会导致正碳离子的生成。关于其生成的途径目前主要有以下几种看法。

##### (1) 烯烃与 B 酸作用



##### (2) 芳香烃与 B 酸作用



##### (3) 烷烃在 L 酸中心处脱去 $\text{H}^-$



正碳离子由于结构的差别,其稳定性也不同。表 9-2-1 所列为几种正碳离子的生成热。由表可见,正碳离子的稳定性强弱顺序为:叔正碳离子 > 仲正碳离子 > 伯正碳离子 > 乙基正碳离子 > 甲基正碳离子。这是由于烷基通过诱导效应和超共轭效应使正碳离子稳定所致。

#### 2. 正碳离子的反应

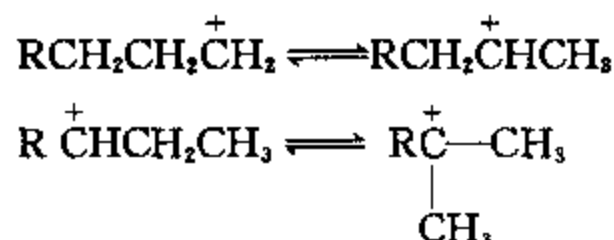
##### (1) 异构化反应

正碳离子可发生氢或烷基转移的异构化反应,趋于成为稳定性更高的正碳离子。如伯正碳

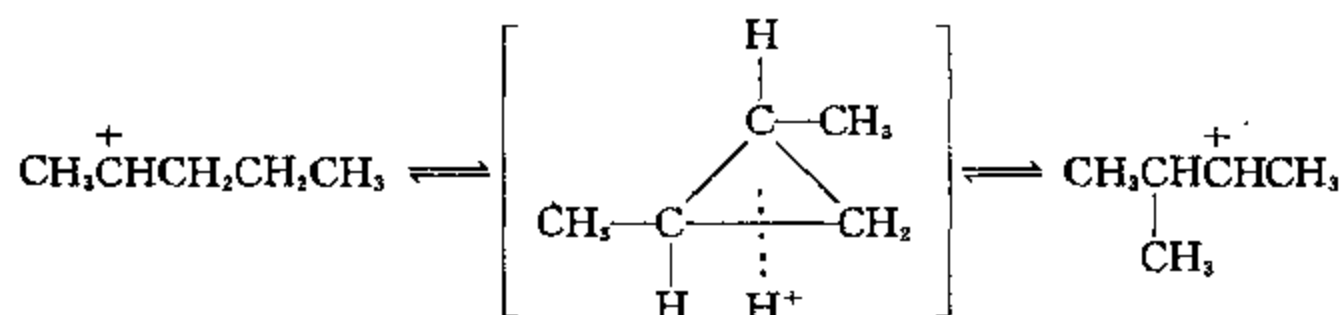
表 9-2-1 若干正碳离子的生成热

正碳离子	生成热, kJ/mol	正碳离子	生成热, kJ/mol
$\text{CH}_3^+$	1092	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^+\text{CH}_3$	765
$\text{CH}_3\text{CH}_2^+$	916	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	706
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	869	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	1105
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	844	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$	897

离子可变成仲正碳离子,还可以进一步转化为更加稳定的叔正碳离子。如:



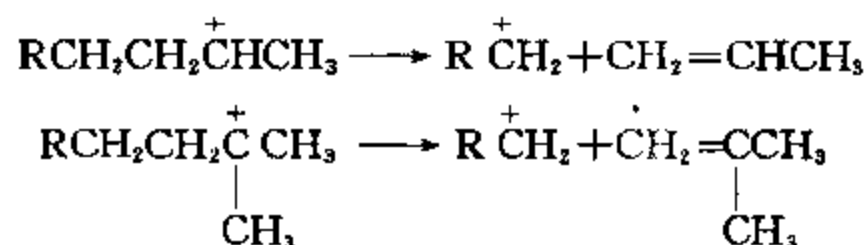
对于正碳离子的骨架异构,有人提出了一个以质子化环丙烷为中间物的历程,例如:



碳骨架的异构化是催化裂化特有的反应,这导致催化裂化产物中异构烃较多,有利于汽油辛烷值的提高。

## (2) $\beta$ -断裂反应

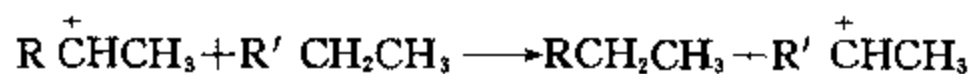
正碳离子能裂解生成烯烃及含碳数较少的正碳离子,这种断裂发生在正电荷所在碳的  $\beta$  位的 C—C 键上。如



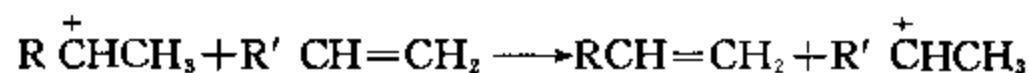
所形成的正碳离子还会进一步进行异构化和  $\beta$ -断裂,这就导致催化裂化气体中的  $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$  含量很高。

## (3) 氢转移反应

正碳离子还能夺取烃分子中的氢负离子而使后者形成新的正碳离子,如



也可将质子转移给烯烃而使它成为正碳离子,如



## 二、各族烃类的催化裂化反应

虽然在单体烃的催化裂化方面已开展了大量的研究工作,但由于催化剂的种类繁多,且反

应条件不一,所以,对许多问题还没有统一的看法。下面主要就各类单体烃的一般反应规律作一介绍。

### 1. 烷 烃

烷烃在催化裂化条件下,主要发生异构化和裂解反应,生成分子量更小的烷烃和烯烃,其反应速度比热裂化的快1~2个数量级。

烷烃催化裂化的第一步骤是形成正碳离子,至于烷烃如何形成正碳离子的问题迄今尚无定论。有一种看法是认为烷烃首先因热裂解而生成烯烃,然后烯烃从酸性催化剂得到  $H^+$  而形成正碳离子;另一种看法是烷烃在催化剂的 L 酸中心处脱去氢负离子而形成正碳离子;还有的认为烷烃在强 B 酸作用下,先形成五配位的正碳离子,如  $RCH_3$  先质子化为  $RCH_4^+$ ,然后再变为  $RCH_3^+$ 。这些正碳离子一旦形成,则会发生异构化和  $\beta$  断裂反应,生成一个较小的正碳离子和烯烃,而这个新生成的正碳离子又可以继续异构化和  $\beta$  断裂。

正构烷烃的碳链越长,其内部的碳原子越容易形成正碳离子,其反应速度也就越快。表 9-2-2 中的数据可表明这种趋势。

表 9-2-2 正构烷烃链长对催化裂化转化率的影响  
(催化剂:  $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ ,  
温度 500℃,反应时间相同)

正构烷烃	转化率, m %
$n-C_5H_{12}$	1
$n-C_7H_{16}$	3
$n-C_{11}H_{24}$	18
$n-C_{16}H_{34}$	42

表 9-2-3 己烷异构程度对催化裂化转化率的影响  
(催化剂:  $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ ,  
温度 500℃,反应时间相同)

己烷异构体	转化率, m %
$C-C-C-C-C-C$	13.8
$\begin{array}{c} C-C-C-C-C \\   \\ C \end{array}$	24.9
$\begin{array}{c} C-C-C-C-C \\   \\ C \end{array}$	25.4
$\begin{array}{c} C-C-C-C \\   \quad   \\ C \quad C \end{array}$	31.7
$\begin{array}{c} C \\   \\ C-C-C \\   \\ C \end{array}$	9.9

此外,由于在叔碳上比在仲碳上更容易失去  $H^-$  而形成正碳离子,所以,异构烷烃的催化裂化反应速度远比正构烷烃的快。由表 9-2-3 可见,分子中叔碳原子越多,其反应速度就越快。

将表 9-2-4 中所列正十六烷热裂化和催化裂化反应产物分布情况进行对比,即可看出,在热裂化的气体产物中以  $C_1$ 、 $C_2$  为主,而在催化裂化的气体产物中则以  $C_3$ 、 $C_4$  为主。此外,在热裂化产物中含有  $C_5$  以上的烯烃,基本没有异构烃,但在催化裂化产物中很少有  $C_5$  以上的烯烃,而有相当量的异构烷烃。上述的产物分布及组成说明催化裂化和热裂化在反应历程上确有本质差别。

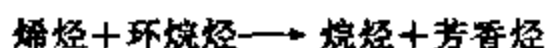
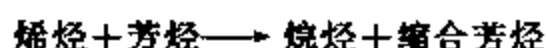
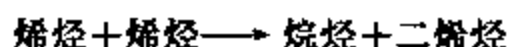
### 2. 烯 烃

由于催化裂化原料中大多不含有烯烃,所以烯烃的反应一般属于二次反应。烯烃的催化裂化反应与其热裂化反应的差别很大,烯烃很容易形成正碳离子,因此,它的催化裂化反应比同碳数烷烃的要快2~3个数量级。

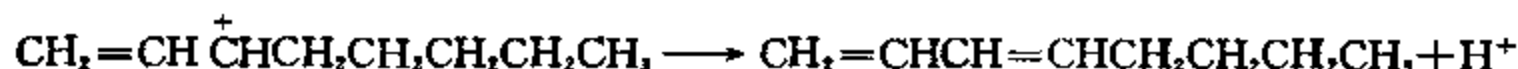
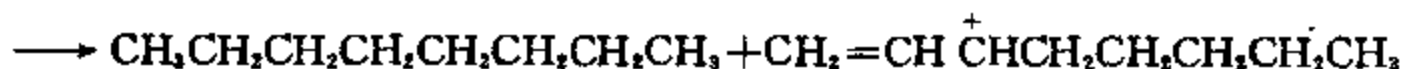
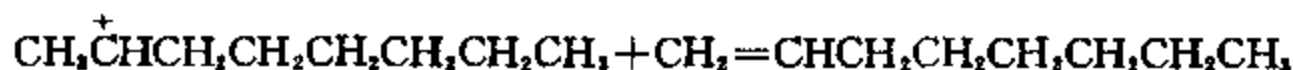
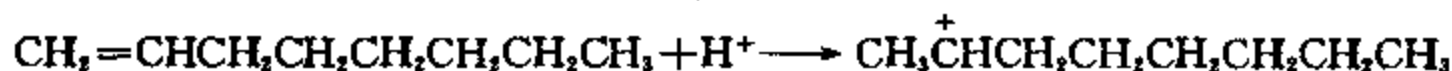
表 9-2-4 正十六烷热裂化及催化裂化反应产物(500℃), mol/100mol 原料

产物组分	热裂化	催化裂化 (SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> )
C <sub>1</sub>	53	5
C <sub>2</sub>	129	12
C <sub>3</sub>	60	97
C <sub>4</sub>	23	102
C <sub>5</sub>	9	64
C <sub>6</sub>	24	50
C <sub>7</sub>	16	8
C <sub>8</sub>	13	8
C <sub>9</sub>	10	3
C <sub>10</sub>	11	3
C <sub>11</sub>	9	2
C <sub>12</sub>	7	2
C <sub>13</sub>	7	2
C <sub>14</sub>	5	1

烯烃除可以异构化和裂解为分子量更小的烯烃外,还会发生氢转移反应和环化反应。烯烃的氢转移反应是催化裂化的重要特征反应,包括:

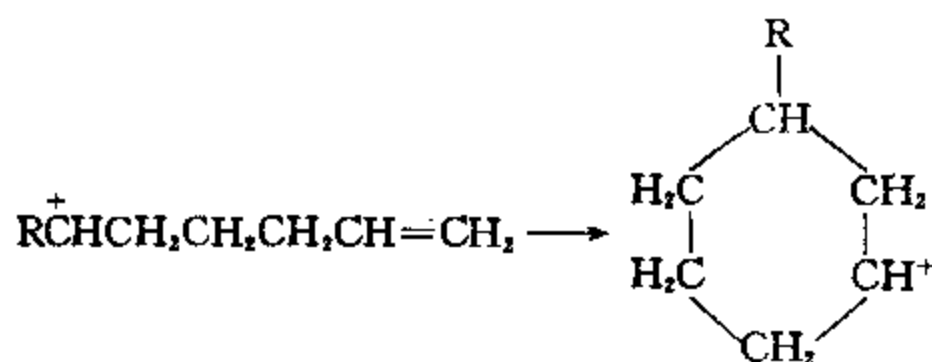


以正辛烯为例,其生成正辛烷及正辛二烯的反应历程为:



经过氢转移反应,烯烃转化为烷烃,使产物趋于饱和,更加稳定;而生成的二烯烃和缩合芳烃则留在催化剂表面,它们会进一步脱氢缩合而形成焦炭。

烯烃在催化裂化条件下还会发生环化反应,如:


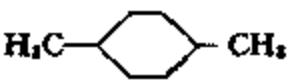
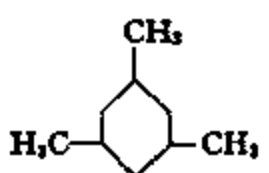
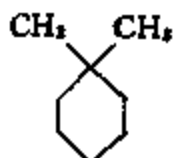


所形成的环状正碳离子能从烃分子夺取氢负离子而形成环烷烃,也可失去质子而形成环烯烃,而环烯烃进一步脱氢又可形成芳香烃。

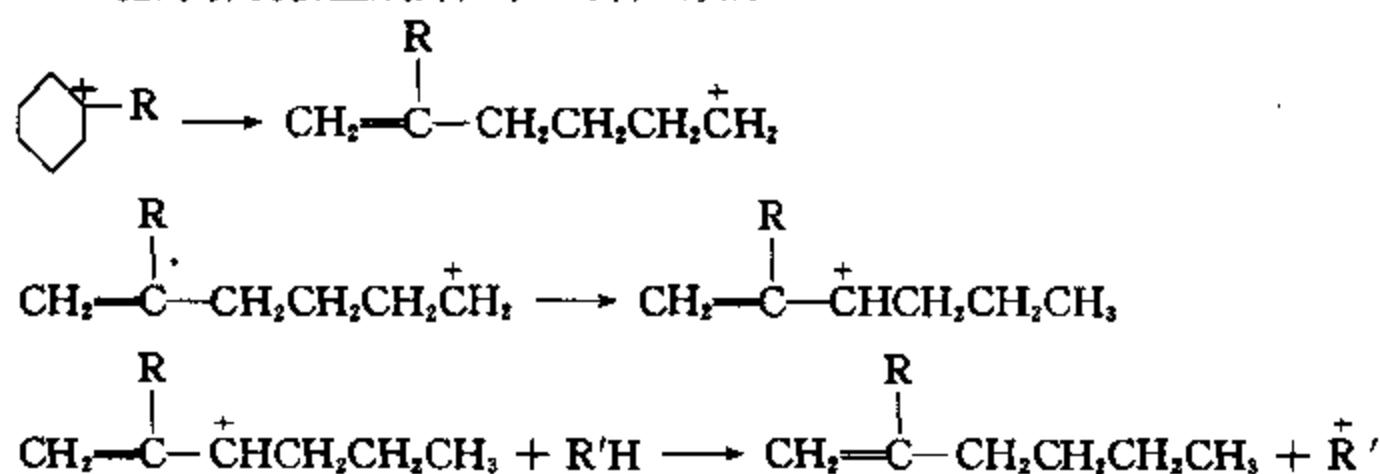
### 3. 环烷烃

环烷烃的催化裂化反应速度与异构烷烃的相近,其基本反应是环断裂生成烯烃和二烯烃,脱氢生成芳香烃以及异构化。表 9-2-5 表明,由于叔碳上的氢易于丢失而形成正碳离子,所以,带侧链的环烷烃裂化速率较大,其中 1,1-二甲基环己烷由于没有叔碳,其反应速率与环己烷的相近。

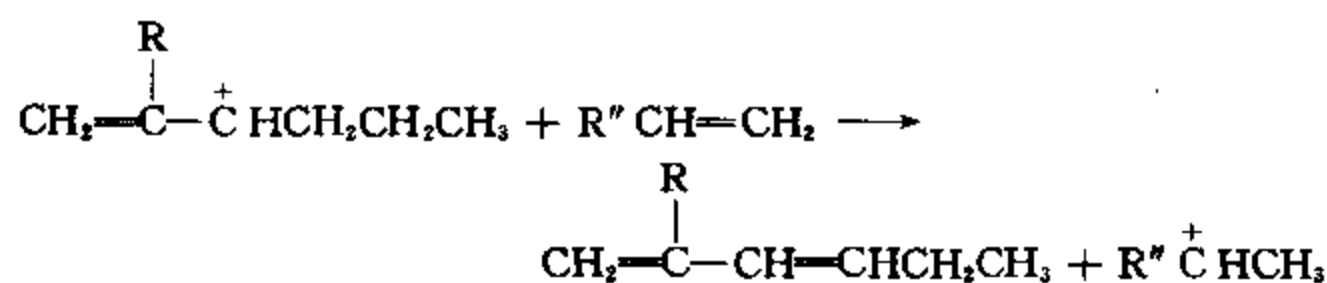
表 9-2-5 环烷烃的催化裂化转化率

环烷烃	转化率, m%
	47.0
	75.6
	78.6
	51.8

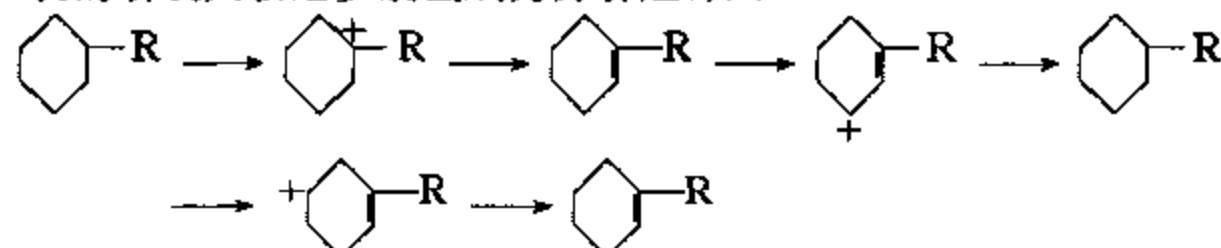
六员环正碳离子的裂解可以有两种途径: C—C 键的断裂或 C—H 键的断裂。  
C—C 键的断裂会生成烯烃和二烯烃, 如:



或

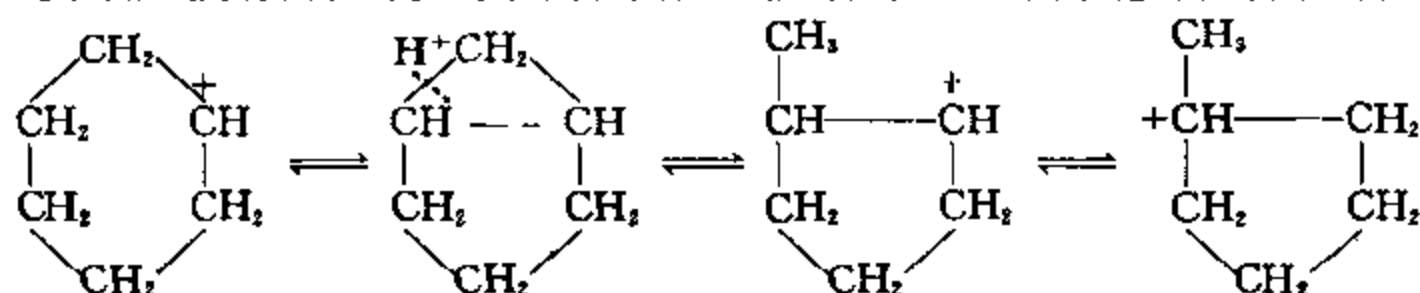


C—H 键的断裂则会逐步脱氢成为芳香烃, 如:



环己烷在催化裂化时约有 25% 转化为苯, 气体中氢的含量显著比烷烃裂化时为多。

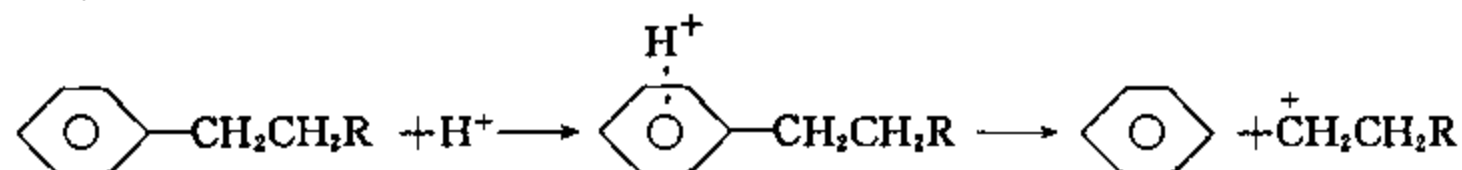
六员环烷还会异构化为五员环烷, 其反应很可能是经过质子化环丙烷中间物进行的, 如



当环烷环上带有长侧链时, 还会发生侧链的异构化和侧链的断裂反应。

#### 4. 芳香烃

无取代基的芳香烃在催化裂化条件下是很稳定的。甲基取代的芳烃的反应速度与烷烃的相近,侧链上碳数 $\geq 3$ 者其裂化速度与烯烃的相近。由于芳香环对质子的亲和力较大,烷基芳烃的主要反应是脱烷基,如



烷基芳烃的反应速度随其侧链的增长而加快。

由于甲基正碳离子的生成需要更高的能量,所以甲苯的裂解比较困难,而主要发生歧化反应。



多甲基苯除发生歧化反应外还有甲基取代位置的异构化反应,如



多环芳烃会牢固地吸附于催化剂的表面上,不断脱氢缩合,形成焦炭而导致催化剂失活。

综上所述,各族烃类的催化裂化反应与热裂化相比有如表 9-2-6 所列的一些主要区别。其中特别值得注意的是在催化裂化条件下异构化反应、氢转移反应和芳构化反应比较显著。

表 9-2-6 催化裂化与热裂化反应的比较

项 目	催化裂化	热 裂 化
反应历程	正碳离子反应	自由基反应
烷 烃	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 异构烷烃的反应速度比正构烷烃快得多</li> <li>2. 产物中异构烃多</li> <li>3. 产物中烯烃少</li> <li>4. 气体产物以 <math>\text{C}_3</math>、<math>\text{C}_4</math> 为主</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 异构烷烃的反应速度比正构烷烃快得不多</li> <li>2. 产物中异构烃少</li> <li>3. 产物中烯烃多</li> <li>4. 气体产物以 <math>\text{C}_1</math>、<math>\text{C}_2</math> 为主</li> </ol>
烯 烃	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 反应速度比烷烃快若干数量级</li> <li>2. 氢转移反应显著,产物中烯烃尤其是二烯烃较少</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 反应速度与烷烃相近</li> <li>2. 氢转移反应很少,产物中烯烃和二烯烃多</li> </ol>
环烷烃	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 反应速度与异构烷烃相近</li> <li>2. 氢转移反应显著,生成相当量的芳香烃</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 反应速度比正构烷烃还要慢</li> <li>2. 氢转移反应不显著</li> </ol>
带 $\geq \text{C}_3$ 烷基侧链的芳香烃	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 反应速度与烯烃相近</li> <li>2. 在烷基侧链与苯环连接键处断裂(即脱烷基)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 反应速度比烷烃慢</li> <li>2. 烷基侧链断裂时,苯环上留有 1~2 个碳的短侧链</li> </ol>

### 三、石油馏分的催化裂化

石油馏分的催化裂化反应是极其复杂的,现仅就其若干有关的问题加以说明。

#### 1. 各族烃类在催化剂上进行反应的过程

石油馏分在裂化催化剂上进行的是气-固相非均相催化反应,如以渣油为原料则为气-液-固相非均相催化反应。此类反应是在催化剂表面上进行的,一般要经历下列 5 个步骤:

- (1) 反应物向催化剂表面扩散;
- (2) 反应物在催化剂表面上吸附;

(3)被吸附的反应物在表面上发生反应;

(4)产物由催化剂表面上脱附;

(5)产物离开催化剂表面向催化剂周围的介质扩散。

所以,表观的催化反应速度并不是单纯取决于其在催化剂表面上的本征反应速度,同时还受到吸附速度和扩散速度的制约。本征反应、吸附及扩散这三者中,速度最慢的即为该过程的控制步骤。

扩散是一个物理过程,它具有使浓度均匀化的倾向,由于在催化剂表面上反应物分子消失最快、反应物在这里的浓度最低,这样就形成一个向催化剂表面的扩散流。同时,由于催化剂颗粒具有反应物分子能够进入的微孔,扩散过程便分为两步进行:①在催化剂周围介质中的外扩散;②在催化剂微孔中的内扩散。而内扩散比外扩散更为复杂。当微孔直径大于分子平均自由行程时,这种扩散过程是以分子间的碰撞为特征,此为体相扩散;而当微孔的平均直径小于分子平均自由行程或数量级相当时,这种扩散过程则是以分子与孔壁的碰撞为特征,称为努森(Knudsen)扩散;当分子的大小与微孔孔径相近时,则发生构型扩散,此类扩散的速率取决于分子的构型,可利用这个特点控制反应的选择性;此外,在催化剂表面上,吸附分子从一个吸附位滑向另一吸附位,则称为表面扩散。

反应物中各族烃类在催化剂表面上的吸附属化学吸附,它们的吸附能力差别很大且相互竞争。在裂化催化剂上各族烃类的吸附能力强弱顺序为:

稠环芳烃>稠环烷烃>烯烃>单烷基侧链的芳香烃>环烷烃>烷烃

在同一族烃类中,分子量越大其吸附能力越强。而就本征反应速度而言,各族烃类的反应速度快慢的顺序为:

烯烃>较长烷基侧链的单环芳烃>异构烷烃及环烷烃>  
较短烷基侧链的单环芳烃>正构烷烃>稠环芳烃

表 9-2-7 各种烃类的催化裂化转化率  
(500℃, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 反应 1 小时)

烃 类	转化率, m%
正十六烯	90
异丙苯	84
环己烷	62
2,7-二甲基辛烷	46
十氢萘	44
1,3,5-三甲基苯	20
正十六烷	42
正十二烷	18
正庚烷	3

这点由表 9-2-7 中的数据可为佐证。将这两种顺序进行对比即可看出它们之间有着明显的差别。尤其是稠环芳烃,它们最容易被吸附而反应速度则最慢。因此,当催化裂化原料中含稠环芳烃较多时,它们首先被吸附而占据了催化剂的表面,从而阻碍了其它烃类的吸附,使整个原料的反应速度降低。而稠环芳烃则在催化剂表面上缩合成焦炭,使催化剂暂时失去活性。由此可见,催化裂化原料中不宜含有较多的稠环芳烃。

## 2. 平行-连串反应

如前所述,即使是单体烃的催化裂化,其反应也不是单一的,而是有若干个方向,并且当反应深度较深时必然还会发生二次反应。而石油馏分的组成极为复杂,不仅各组分的反应之间相互影响,而且反应物与产物之间也会发生反应。对于如此复杂的反应体系一般只能用一些简化的模型来加以表述。

总的来看,可以将反应分为平行的两个大方向,一个方向是分子逐渐变小、H/C 逐渐增大的裂化反应,最后生成气体;另一个方向是分子逐渐增大、H/C 逐渐变小的缩合反应,最后



形成焦炭,也就是说把气体和焦炭看成最终的产物。这两个平行的反应,都是由若干个连串反应组成,而且互有交叉。图 9-2-2 为此类反应的一种模型。

### 3. 反应产物的特点

由于催化裂化过程中除裂解外还会发生异构化、氢转移和芳构化反应,所以,其产物在组成上有如下特点:

(1)催化裂化气体的组成以  $C_3$ 、 $C_4$  为主,两者合计约占气体的 80m%,其中烯烃占 2/3 左右。就  $C_4$  而言,相当部分是异构的,见表 9-2-8。

(2)催化裂化汽油因含异构烷烃及芳香烃较多而辛烷值较高,其  $MON$  接近 80,见表 9-2-9。且基本不含二烯烃,故其稳定性较好。

(3)催化裂化柴油因含芳香烃较多而十六烷值较低(见表 9-1-1),一般不能单独作为产品,需与直馏柴油等调合使用。

(4)由于烯烃和稠环芳烃不断脱氢缩合,在催化剂表面必然同时生成高度缩合的产物——焦炭。



图 9-2-2 石油馏分催化裂化平行-连串反应模型  
(虚线表示比较次要的反应)

表 9-2-8 催化裂化气体的典型组成

组 成	大庆馏分油 催化裂化气, m%	大庆常压渣油 催化裂化气, m%	鲁宁管输馏分油 催化裂化气, m%
$H_2$	0.16	1.50	0.74
$C_1^*$	4.21	5.53	4.84
$C_2^*$	1.03	5.46	4.27
$C_3^*$	7.86	5.68	4.92
$C_4^*$	11.04	7.78	5.84
$C_5^*$	27.64	21.48	26.83
i- $C_4^*$	18.43	17.50	16.16
n- $C_4^*$	4.37	5.16	3.36
1- $C_5^*$ , i- $C_5^*$	12.23	13.09	12.96
反-2- $C_5^*$	6.83	8.90	6.56
顺-2- $C_5^*$	4.69	6.51	4.27
n- $C_6^*$	0	0	0.21
i- $C_6^*$	1.11	1.27	3.63
$C_7^*$	0.40	0.07	1.64
$H_2S$	—	0.07	3.86
$\Sigma C_3$	38.68	29.25	32.57
$\Sigma C_4$	46.55	51.16	43.31
$C_3^*/\Sigma C_3$	0.71	0.74	0.82
$C_4^*/\Sigma C_4$	0.51	0.56	0.55
i- $C_4^*/\Sigma C_4$	0.40	0.34	0.37

表 9-2-9 催化裂化汽油组成及辛烷值

样品号	族组成, m%			异构指数*	辛烷值 MON
	饱和烃	烯烃	芳 烃		
1	23.7	60.8	15.5	1.44	80.4
2	21.5	65.8	12.7	1.23	80.0
3	26.3	67.4	6.3	1.36	79.6
4	39.7	44.6	15.7	1.29	77.6
5	24.8	60.3	14.9	1.07	75.5

\* 异构指数是指甲基与亚甲基的数目比值,此比值越大表明异构程度越大。

### 第三节 催化裂化催化剂

如前所述,催化裂化催化剂均为固体酸型催化剂。最早使用的此类催化剂是天然白土,其主要成分是硅和铝,例如蒙脱石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )等。它们经过酸处理和焙烧后即有一定的催化活性,但是,天然白土催化剂的稳定性差,此过程的汽油产率低,只有 20~30%。因此,在 40 年代人们就开始用人工合成的方法制备无定形的硅酸铝催化剂,并在工业上广泛应用,其活性和稳定性均高于天然白土的,此过程汽油产率可达 35% 左右。至 60 年代初又开发了以沸石分子筛(Molecular sieve, Zeolite)为活性组分的裂化催化剂,其性能比合成硅酸铝催化剂的更为优越,目前,在工业上沸石分子筛催化剂已普遍取代了合成硅酸铝催化剂。沸石分子筛催化剂是由沸石分子筛均匀地分散于基质(Matrix,一般为合成硅酸铝)中组成,本节重点介绍此类催化剂。

#### 一、裂化催化剂的组成和结构

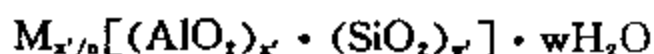
##### 1. 沸石分子筛的组成和结构

沸石分子筛是具有均匀晶内孔道的结晶型硅铝酸盐。自然界存在着许多组成和结构不同的天然沸石,现可用合成或半合成的方法制得各种类型的沸石,合计已达 300 余种。沸石分子筛在工业上有极为广泛的用途,除可用作催化剂外,还可作为吸附剂等。

沸石分子筛的化学组成可用下列经验式表示:



或用下列结构式表示:



式中方括号[ ]内为分子筛晶体的单位晶胞, M 为氢或金属, n 表示 M 的原子价。一般常用硅铝比来表征沸石的组成,它的含义是其中  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比。

沸石分子筛的硅铝比可以在相当大的范围内变化,从 2 到几十,甚至成百上千。表 9-3-1 列举了 A 型、X 型、Y 型、丝光沸石型及 ZSM-5 型分子筛的主要参数。X 型和 Y 型沸石分子筛常用作裂化催化剂,尤以 Y 型沸石分子筛用得最多。

表 9-3-1 沸石分子筛的参数

沸石分子筛类型	硅铝比( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )	孔径, nm
A 型	~2	0.43
X 型	2~3	0.74
Y 型	3~6	0.74
丝光沸石型	9~12	0.58×0.70
ZSM-5 型	20~1000	0.53×0.56(直筒形孔道) 0.51×0.55(正弦形孔道)

## (1) 沸石分子筛的基本结构

沸石分子筛晶体的基本结构单元是硅氧四面体和铝氧四面体,如图 9-3-1 所示,其中硅-氧的键距为 0.16nm,铝-氧的键距为 0.175nm。由于铝是+3 价,所以铝氧四面体是带负电荷的,即为  $\text{AlO}_4^-$ 。因此,在沸石结构骨架中,两个铝氧四面体不会直接相连,而是由硅氧四面体隔开的。由于铝氧四面体的负电性,在沸石骨架结构中还会容纳相应量的正离子(氢或金属),以使其保持电中性。

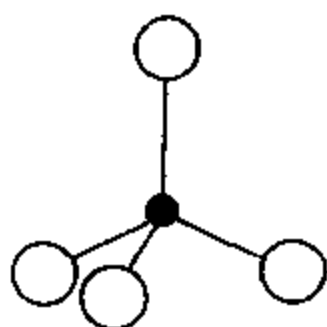


图 9-3-1 硅氧或铝氧四面体

●为硅或铝原子,○为氧原子

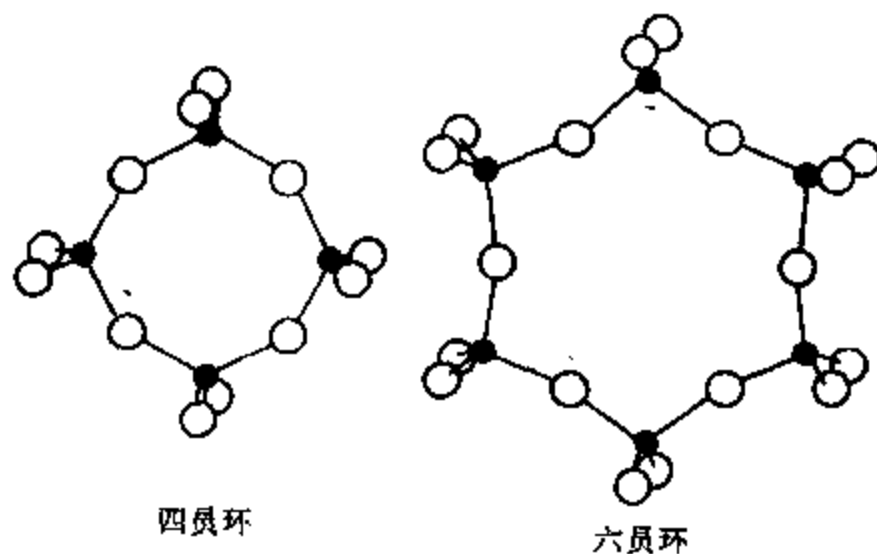


图 9-3-2 四面体形成的四员环和六员环

这些四面体可以通过共用顶点(即氧)相互连接成链或环,进而构成三维空间的骨架。由于氧原子是两个相邻四面体所共用的,所以又称“氧桥”。由 4 个四面体形成的环叫做四员环,依次还可构成五员环、六员环、八员环、十员环及十二员环。图 9-3-2 所示为四员环和六员环。

这些环的中间形成一个孔,各类环均有其相应的孔径,其计算值见表 9-3-2。在骨架结构中,由于环会有不同程度的扭曲,因此实际孔径与表上所列的数值会有一些出入,况且有的孔是椭圆形的。由表 9-3-2 可见,这些环的孔径与分子的直径属于同一个数量级,当分子直径小于孔径时,它即可进入孔内。由于烃分子的直径至少为 0.4nm,所以它只能进入八员环及大于八员环的孔中。为了简化起见,一般用多边形来表示环,其每个顶角代表一个硅原子或铝原子,每条边则表示一个氧原子。

表 9-3-2 沸石中各种环状结构的孔径(计算值)

环结构	四员环	五员环	六员环	八员环	十员环	十二员环
孔径, nm	0.12	0.20	0.28	0.45	0.63	0.80

这些由四面体形成的各种环,还可以通过顶点以氧桥相互连接而形成各式各样的多面体

孔穴,叫做“笼”。沸石分子筛中的笼的样式很多,A型、X型及Y型沸石分子筛的晶体结构主要是由 $\alpha$ 笼、 $\beta$ 笼、 $\gamma$ 笼、六方棱柱笼及八面沸石笼所组成。现就这几种笼分别介绍如下,其结构如图9-3-3所示。

#### ① $\alpha$ 笼

$\alpha$ 笼是一个26面体,见图9-3-3(a),由12个四员环、8个六员环以及6个八员环所组成。笼中的平均有效直径为1.14nm,有效体积为 $0.67\text{nm}^3$ 。分子可以通过八员环进入笼内。

#### ② $\beta$ 笼

$\beta$ 笼是一个14面体,亦称方钠石笼,见图9-3-3(b),由6个四员环和8个六员环所组成。 $\beta$ 笼可以看作是一个削角八面体。笼中的平均有效直径为0.66nm,有效体积为 $0.16\text{nm}^3$ 。

#### ③ $\gamma$ 笼

$\gamma$ 笼是一个由6个四员环组成的立方体,见图9-3-3(c),它的孔径和体积都很小,一般分子不能进入。

#### ④ 六方棱柱笼

六方棱柱笼是由6个四员环和2个六员环组成的六方棱柱体,见图9-3-3(d),这种笼也很小,其平均有效直径只有0.25nm,一般分子不能进入。

#### ⑤ 八面沸石笼

八面沸石(Faujussite)笼也是一个26面体,见图9-3-3(e),由18个四员环、4个六员环和4个十二员环所组成。这种笼的平均有效直径为1.25nm,有效体积为 $0.85\text{nm}^3$ 。其中十二员环的孔径为0.8nm左右,为主要通道。八面沸石笼是这5种笼中最大者,烃分子可以通过十二员环进入笼内,其比表面积很大,达 $500\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 。

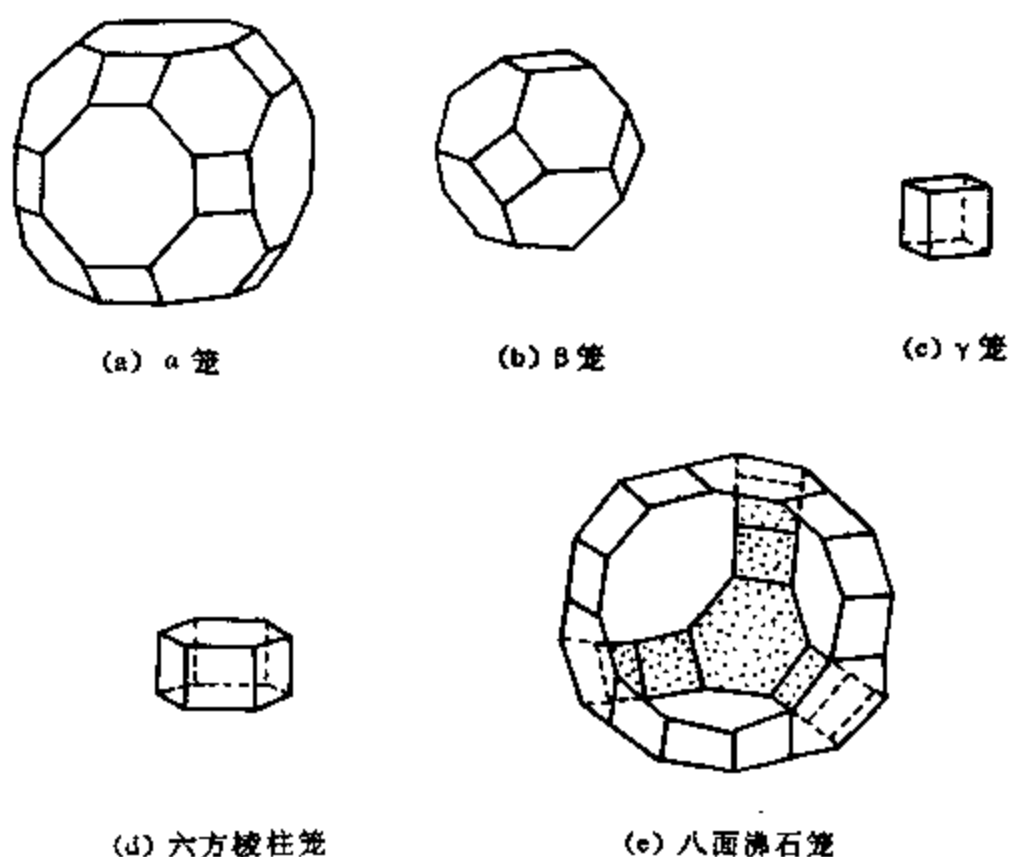


图9-3-3 沸石分子筛晶体中的笼状结构

#### (2) 各类沸石分子筛的晶体结构

各类沸石分子筛是由硅氧及铝氧四面体形成的笼、链和片所构成的多孔晶体,其结构可用X射线衍射法测定。下面介绍4种常用沸石分子筛的晶体结构。

#### ① A型沸石分子筛

将 $\beta$ 笼放在立方格子的八个顶点上,相互之间通过四员环连接起来,形成一个立方骨架,这就是A型沸石分子筛的晶体基本结构。由图9-3-4可见,连接两个 $\beta$ 笼的是 $\gamma$ 笼,而8个 $\beta$ 笼相互连接后,在当中又形成一个 $\alpha$ 笼。

这样一个A型沸石分子筛的晶胞是由8个 $\beta$ 笼、12个 $\gamma$ 笼和中间的一个 $\alpha$ 笼所组成。每个 $\alpha$ 笼与周围的6个 $\alpha$ 笼通过八员环相互沟通。八员环的孔径约为0.45nm,是A型沸石分子筛的主要通道。A型沸石分子筛的孔穴体积约为 $0.28\text{mL/g}$ 。

尚须说明,当A型沸石分子筛中所含的金属离子不同时,其有效孔径也不同。当所含金属

离子为  $\text{Na}^+$  时,它的有效孔径为 0.4nm,这就是 4A 沸石分子筛;如以  $\text{K}^+$  代替  $\text{Na}^+$ ,其有效孔径减小为 0.3nm,即为 3A 沸石分子筛;而  $\text{Na}^+$  如有 70~80% 被  $\text{Ca}^{2+}$  取代时,其有效孔径增大至 0.5nm,也就成为 5A 型沸石分子筛。这些孔径不同的 A 型沸石分子筛所吸附的分子大小是不同的,所以各有其不同的用途。

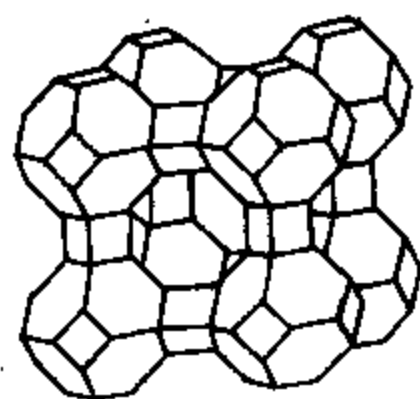


图 9-3-4 A 型沸石分子筛晶体结构

## ② X 型和 Y 型沸石分子筛

X 型和 Y 型沸石分子筛两者的晶体结构形式是相同的,见图 9-3-5,都具有与天然的八面沸石相同的基本晶体骨架,其主要区别在于硅铝比不同,X 型沸石分子筛的硅铝比约为 2~3, Y 型沸石分子筛的硅铝比约为 3~6,因此,它们在性质上也有差别。

若把  $\beta$  笼(即削角八面体)的六员环中的 4 个,按四面体方向,以六方棱柱体相互连接形成三维骨架,中间即是八面沸石笼。每个 X 型或 Y 型沸石分子筛晶胞中都含有 192 个硅(铝)氧四面体,相当于 8 个  $\beta$  笼。每个八面沸石笼通过十二员环与相邻的 4 个八面沸石笼相连。十二员环的孔径约为 0.74nm,这是 X 型和 Y 型沸石分子筛的主要通道。

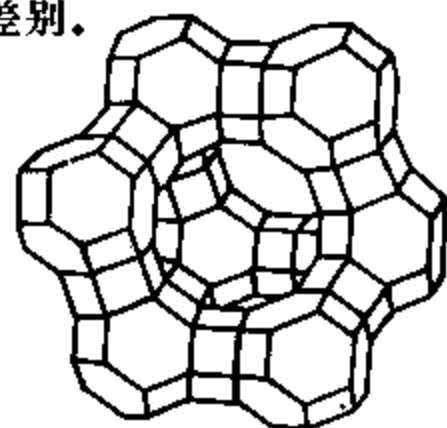


图 9-3-5 X 型及 Y 型沸石分子筛晶体结构

根据 X 型沸石分子筛所含正离子类型的不同,可分为 13X 及 10X 两种。若正离子为  $\text{Na}^+$ ,称为 13X 沸石分子筛;若大部分  $\text{Na}^+$  被  $\text{Ca}^{2+}$  取代,则称为 10X 沸石分子筛。

X 型和 Y 型沸石分子筛都具有较大的孔穴,每克沸石孔穴体积约为 0.35mL。

典型的 X 型和 Y 型沸石分子筛的单元晶胞组成及晶胞常数为:

X 型沸石:  $\text{Na}_{88}(\text{AlO}_2)_{88}(\text{SiO}_2)_{108} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ , 2.493nm

Y 型沸石:  $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{138} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ , 2.467nm

## ③ 丝光沸石分子筛

丝光沸石分子筛(Mordenite)又称 M 型沸石分子筛,晶体结构中有四员环、五员环、八员环和十二员环,其中五员环占的比例很大,它们成对地相互联结,即两个五员环共用两个四面体。成对的五员环又通过氧桥和另一成对的五员环相连,这样在相连的地方形成了四员环。若进一步相互联结,便可以形成如图 9-3-6 所示的层,层中有八员环和十二员环,其十二员环呈椭圆形,平均直径为 0.66nm。

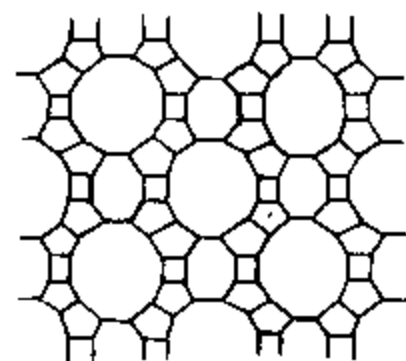


图 9-3-6 丝光沸石的结构

丝光沸石分子筛的晶体中,形成很多直筒形的孔道,其中直径最大的是由十二员环组成的直筒形孔道,这就是丝光沸石分子筛的主要通道,它与 A 型、X 型、Y 型沸石分子筛的笼形孔穴有很大的不同。每克丝光沸石分子筛的孔穴体积为 0.14mL。

## ④ ZSM-5 型沸石分子筛

ZSM-5 型沸石分子筛的晶体结构很特殊,其中没有笼状结构。它的骨架是由一种由 8 个五员环连接而形成的单元结构组成,见图 9-3-7(a)。这些单元结构通过棱边连接成链,见图 9-3-7(b),而链又可联结成薄片,见图 9-3-7(c),进而形成三维骨架结构。

ZSM-5 骨架中含有两种交叉的孔道系统,如图 9-3-8 所示,其中一种是直筒形孔道,另一

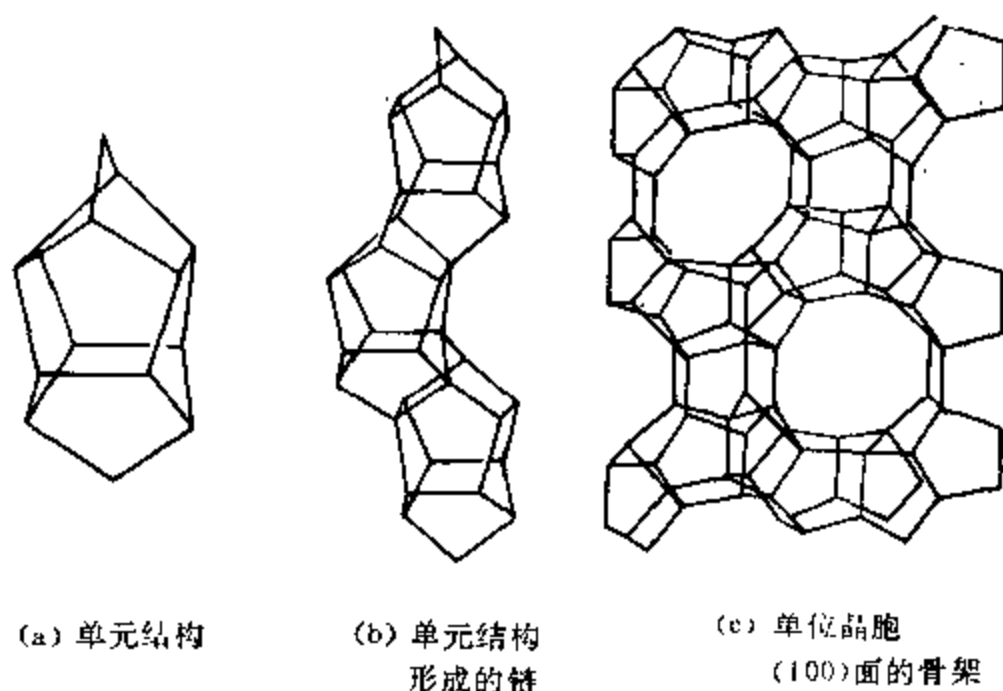


图 9-3-7 ZSM-5 沸石分子筛的结构

(a) 单元结构; (b) 单元结构形成的链; (c) 单晶胞 (100)面骨架

种是位于与直筒形孔道垂直的平面上,且又与之相交叉的正弦形孔道。直筒形孔道的大小为  $0.53 \times 0.56\text{nm}$ ,而正弦形孔道的大小为  $0.51 \times 0.55\text{nm}$ 。ZSM-5 是一种很重要的择形沸石分子筛。择形沸石分子筛具有特殊的几何结构,因此产生对分子形状具有选择性的扩散效应,这样便能起到控制反应方向的作用。在 ZSM-5 沸石分子筛中只有当孔道的几何构型与分子的形状相互匹配时分子才能运动,反应物分子可从一种孔道进入,而产物则可从另一种孔道扩散出去。

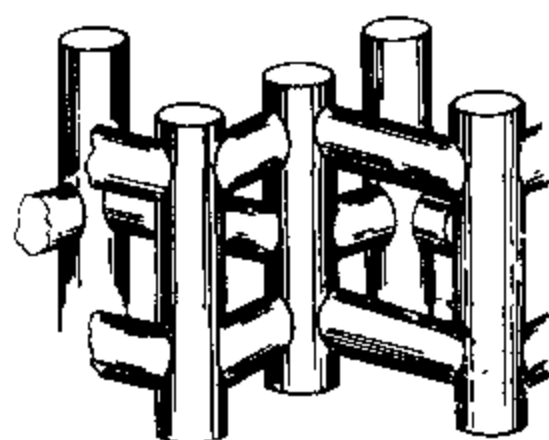


图 9-3-8 ZSM-5 沸石分子筛的孔道结构

### (3) 沸石分子筛中的阳离子

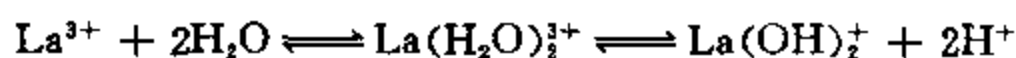
由于铝氧四面体的负电性,沸石分子筛中都含有相对应的阳离子。一般合成的沸石分子筛均含有  $\text{Na}^+$ ,此类 Na 型沸石分子筛没有裂化催化剂应有的酸性,其活性及选择性也大大降低。因此,必须用离子交换的方法,以氢或稀土金属离子( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  等)来交换其中的  $\text{Na}^+$ 。这种交换是比较困难的,往往需要多次反复进行才能达到要求。从所含的阳离子来分,目前工业上常用的沸石分子筛催化剂有下面三类:

#### ① H 型沸石分子筛

其制造的方法是先以  $\text{NH}_4^+$  交换沸石分子筛中的  $\text{Na}^+$ ,然后加热到约  $300^\circ\text{C}$ ,将  $\text{NH}_3$  除去即可。

#### ② RE 型沸石分子筛

它是以  $\text{La}^{3+}$  或  $\text{Ce}^{3+}$  等稀土金属离子交换沸石中的  $\text{Na}^+$  而得到的。RE 表示 Rare-earth,即稀土金属元素。由于稀土金属离子的电荷较多,它们对  $\text{H}_2\text{O}$  的极化作用更大,可产生更多的和更强的酸中心,如



#### ③ REH 型沸石分子筛

它是兼有  $\text{H}^+$  及稀土金属离子的沸石分子筛,具有优越的水热稳定性(即在高温和水蒸气

下的稳定性)及较高的活性,所以,工业上常用来制备沸石分子筛裂化催化剂。

## 2. 无定形硅酸铝的组成和结构

无定形硅酸铝原为催化裂化的催化剂,现主要用作基质,它的主要成分是氧化硅和氧化铝,依铝含量的不同可分为低铝的和高铝的两种,低铝的硅酸铝含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10~15%,高铝的硅酸铝含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20~30%,其典型的化学组成如表 9-3-3 所示。其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和少量的水是必要的活性组分,而其它则是残留的杂质。

表 9-3-3 无定形硅酸铝的化学组成

组 分	组成, m% (干基)	
	低 铝 的	高 铝 的
$\text{SiO}_2$	86	74
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13	25
$\text{Na}_2\text{O}$	0.03	0.03
$\text{SO}_4^{2-}$	0.45	0.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.05	0.05

无定形硅酸铝的合成方法很多,可由  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (俗名水玻璃) 和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液按一定的比例在一定的 pH 值下反应生成硅铝胶;也可用水玻璃和硫酸生成硅溶胶,然后加入硫酸铝,再用氨水沉淀形成硅铝胶;或在生成硅溶胶后加入硫酸铝和偏铝酸钠而制得硅铝胶。所得硅铝胶尚须经喷雾干燥成型,及用水洗去  $\text{Na}^+$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  离子等步骤。

无定形硅酸铝具有许多不规则的微孔,其微孔体积约为  $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 。这些微孔的直径大小不均,平均孔径为  $4\sim 7\text{nm}$ 。由于存在这种微孔结构,无定形硅酸铝具有很大的比表面积,可达  $500\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ ,这些表面提供了化学反应进行的场所。

## 3. Y 型沸石分子筛裂化催化剂的组成和结构

Y 型沸石分子筛虽然裂化活性比无定形硅酸铝高几个数量级,但其机械强度很差且价格较高,所以在工业上一般采用的裂化催化剂是以无定形硅酸铝为基质,含有 10~20% 的 Y 型沸石分子筛。在此类催化剂中,主要的活性组分是沸石分子筛,但基质对原料的转化也有贡献,而且两者之间互有影响。由于流化床工艺的需要,裂化催化剂均制成直径为  $20\sim 100\mu\text{m}$  的微球。使用此类催化剂时,反应物先扩散到多孔基质的孔道内,然后再进入均匀分散于基质中的 Y 型沸石分子筛晶体的孔穴中进行催化裂化反应。

除全合成 Y 型沸石分子筛裂化催化剂外,还有半合成或全白土 Y 型沸石分子筛裂化催化剂。半合成 Y 型沸石分子筛裂化催化剂是采用铝溶胶或硅溶胶作粘合剂,将沸石分子筛和高岭土等组分粘合而成。全白土 Y 型沸石分子筛裂化催化剂是以高岭土为原料,经喷雾成微球,焙烧后在一定水热条件下使高岭土微粒进行原位晶化,部分转化成 Y 型沸石分子筛,剩余部分作为基质。这类催化剂的制备特点是原料单一、生产步骤简化、成本较低。半合成和全白土型裂化催化剂都具有高密度、低比表面积、小孔容、大孔径、耐磨和稳定性好等特点。

由于重油催化裂化要求采用较高的反应温度和催化剂再生温度,近年来又开发了一类超稳 Y 型沸石分子筛裂化催化剂。超稳 Y 型沸石分子筛 (Ultra-stable Y Zeolite, USY) 是一种经高温水热处理脱铝或用脱铝补硅的方法改性的 Y 型沸石分子筛。由于部分脱铝,沸石分子筛骨架结构的硅铝比提高至  $7\sim 9$ ,同时,因硅原子比铝原子小,以硅代铝后使晶胞收缩,晶胞常数从  $2.47\text{nm}$  左右降至  $2.43\text{nm}$  左右,使结构更趋稳定。

总起来看,目前常用的沸石分子筛裂化催化剂主要有稀土 Y 型 (REY)、稀土氢 Y 型 (REHY)、超稳 Y 型 (USY) 及稀土超稳 Y 型 (REUSY) 这 4 大类。

我国石油化工科学研究院等研制的几种 Y 型沸石分子筛催化剂的性能列于表 9-3-4。

表 9-3-4 我国几种 Y 型沸石分子筛裂化催化剂的性能

类 型	稀土 Y 型				稀土氢 Y 型			超稳 Y 型	
	低铝	高铝	半合成	全白土					
牌 号	Y-9	Y-15	CRC-1	LB-1	LCS-7	RHZ-200	CC-14	ZCM-7	SRNY
化学组成, m%									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	27	50	49.6	33.0	22.0	22.1	44.6	40.4
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.18	0.08	0.4	0.29	0.29	0.28	0.26	0.16
SOI <sup>-</sup>	0.5	1.73	—	—	1.1	0.70	0.70	—	1.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.17	0.8	—	0.21	0.20	0.15	0.41	0.35
物理性质									
比表面积, m <sup>2</sup> /g	650	440	225	306	256	325	293	204	305
孔体积, mL/g	0.58	0.65	0.24	0.28	0.50	0.47	0.43	0.31	0.17
磨损指数, m%	2.2	4.2	2.0	2.1	3.0	<3.0	2.8	2.3	1.7
微反活性*, %	60	74	76	68	76	75	74	76	64

\* 经 800℃ 蒸汽老化 4h。

## 二、裂化催化剂的性能

对于裂化催化剂在反应性能方面和流化性能方面都有一系列的要求, 现将其主要的性质分述如下。

### 1. 物理性质

#### (1) 密 度

由于裂化催化剂是微球状的多孔物质, 故其密度有几种表示方法:

① 松装密度 又称表观松密度, 它表示反应器中每单位松装体积的催化剂的质量, 因此, 应在无载荷状态下用量筒测量其体积。微球裂化催化剂的松装密度为 0.4~0.6g/cm<sup>3</sup>。

② 堆积密度(堆密度) 表示反应器中密实堆积单位体积催化剂的质量。测定时需用振动法或机械敲击法使催化剂密实至体积不再变化。微球裂化催化剂的堆积密度为 0.5~0.8 g/cm<sup>3</sup>。

③ 颗粒密度 这是单位催化剂的质量与其几何体积之比。一般是用汞置换法, 即用汞充满颗粒间的自由空间的方法进行测定。微球裂化催化剂的颗粒密度为 0.9~1.2g/cm<sup>3</sup>。

④ 骨架密度 这是催化剂的实际固体骨架的密度, 又称真密度。可用排水法和氮置换法测得骨架的真实体积, 从而计算出其骨架密度。裂化催化剂的骨架密度约为 2~2.3g/cm<sup>3</sup>。

#### (2) 筛分组成和机械强度

流化床反应器所用的催化剂外形是大小不同的微球, 筛分是测量颗粒大小分布的最简单的方法。不同直径颗粒所占的百分率即为催化剂的筛分组成。一般裂化催化剂的粒度范围在 20~100μm 之间。因 <40μm 的细粒易于损失, >80μm 的粗粒太多会使流化性能变差, 所以要求催化剂中粒径以 40~80μm 的为主。

微球催化剂在流化床反应器中本身会有一定程度的磨损, 其指标为磨损指数。其测定方法为, 将一定的试样放入磨损指数测定装置中, 在恒定的风速下吹磨 5 小时, 第一小时吹出的试样弃去不计, 收集后 4 小时吹出的试样, 计算出每小时平均磨损百分数, 作为磨损指数。一般微球催化剂的磨损指数为 1~4。

#### (3) 孔结构特性

##### ① 孔体积



是指单位质量微球催化剂中内孔的体积,以 mL/g 为单位。对于微球裂化催化剂一般可用滴水法测定其孔体积。将水滴入催化剂时,水即被吸入内孔,当内孔吸水达到饱和时,微球表面覆盖一层水膜,由于水的表面张力作用,微球相互粘结,因而产生结块现象而失去流动性。据此可算出其孔体积。此外,催化剂的孔体积还可采用氮吸附容量法测定。新鲜的裂化催化剂的孔体积一般为 0.2~0.6 mL/g。

## ② 比表面积

比表面积是单位质量催化剂的外表面及微孔内表面面积的总和,以  $\text{m}^2/\text{g}$  为单位。催化剂的比表面积一般用氮吸附容量法测定,也可用液-固吸附方法测定其芳烃吸附指数并经验关联其比表面积。

新鲜的微球裂化催化剂的比表面积一般在  $200\sim 700\text{m}^2/\text{g}$  之间。

## ③ 平均孔径及孔径分布

平均孔径  $D$  是催化剂的等效圆柱孔的统计平均直径。若设  $L$  为每克催化剂中等效圆柱孔统计平均长度,则

$$\text{孔体积} = \frac{1}{4}\pi D^2 L$$

$$\text{比表面积} = \pi D L$$

两式相比

$$\text{平均孔径 } D = \frac{4 \times \text{孔体积}}{\text{比表面积}}$$

新鲜微球裂化催化剂的平均孔径为 1~2 nm。

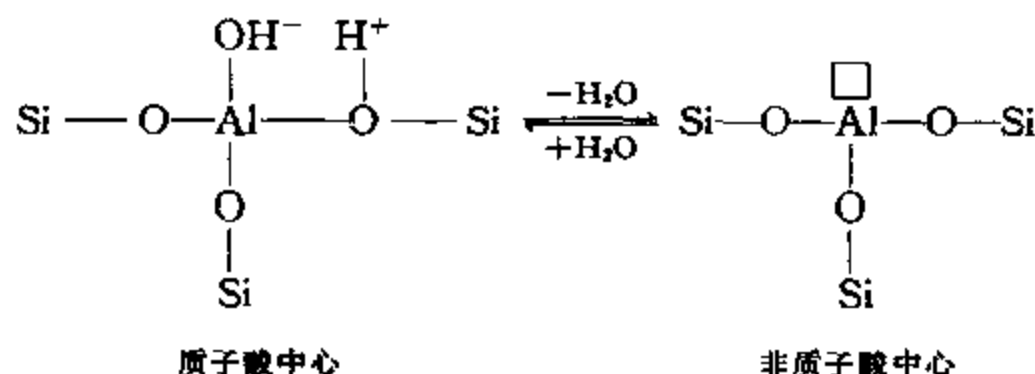
实际上常用的以无定形硅酸铝为基质的沸石分子筛裂化催化剂中的孔径是很不一致的,既有硅酸铝的大小不一的孔,又有沸石分子筛的均一的孔。为此还需测定其孔径分布,一般采用的方法是氮容量吸附法。

## 2. 酸性

如前所述,能使烃类遵循正碳离子历程进行催化裂化反应的催化剂为固体酸类型。就沸石分子筛裂化催化剂而言,其中的沸石分子筛及基质(无定形硅酸铝)均具有酸性。研究表明,固体酸的酸类型、酸强度和酸量(即酸度)都对催化剂的活性和选择性有影响。

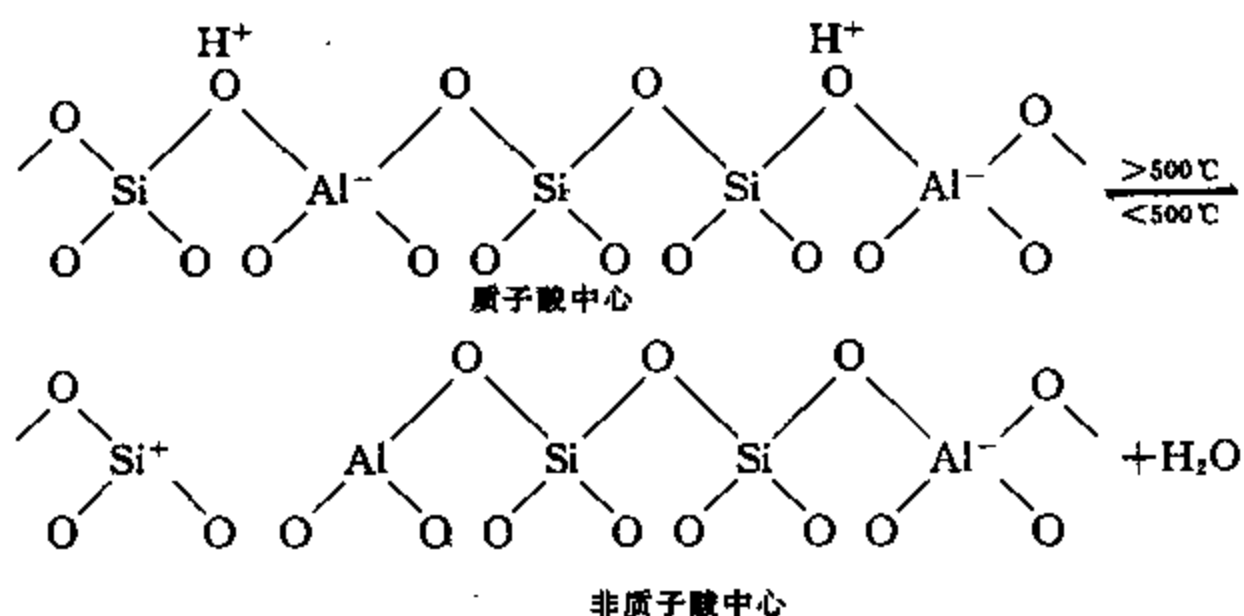
固体酸可分为质子酸(B 酸)和非质子酸(L 酸)这两类。就硅-铝型催化剂而言,其酸性来源于铝氧四面体。在沸石分子筛中,硅氧四面体显然不会形成酸中心。若以  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Si}^{4+}$ ,则形成 -1 价的铝氧四面体,这样便需由带正电的金属离子或质子来平衡其负电荷。由此可见,催化剂的酸密度,即单位面积上酸性中心的数目,与铝氧四面体的数目有关。单位晶胞中铝氧四面体的数目越多,其酸密度就越大。而其酸强度则和分布在该铝氧四面体周围的环境有关。若酸中心周围的硅氧四面体越多、与其它铝氧四面体相距越远,则其酸强度越强。

无定形硅酸铝表面酸中心一般认为是如下式所示。

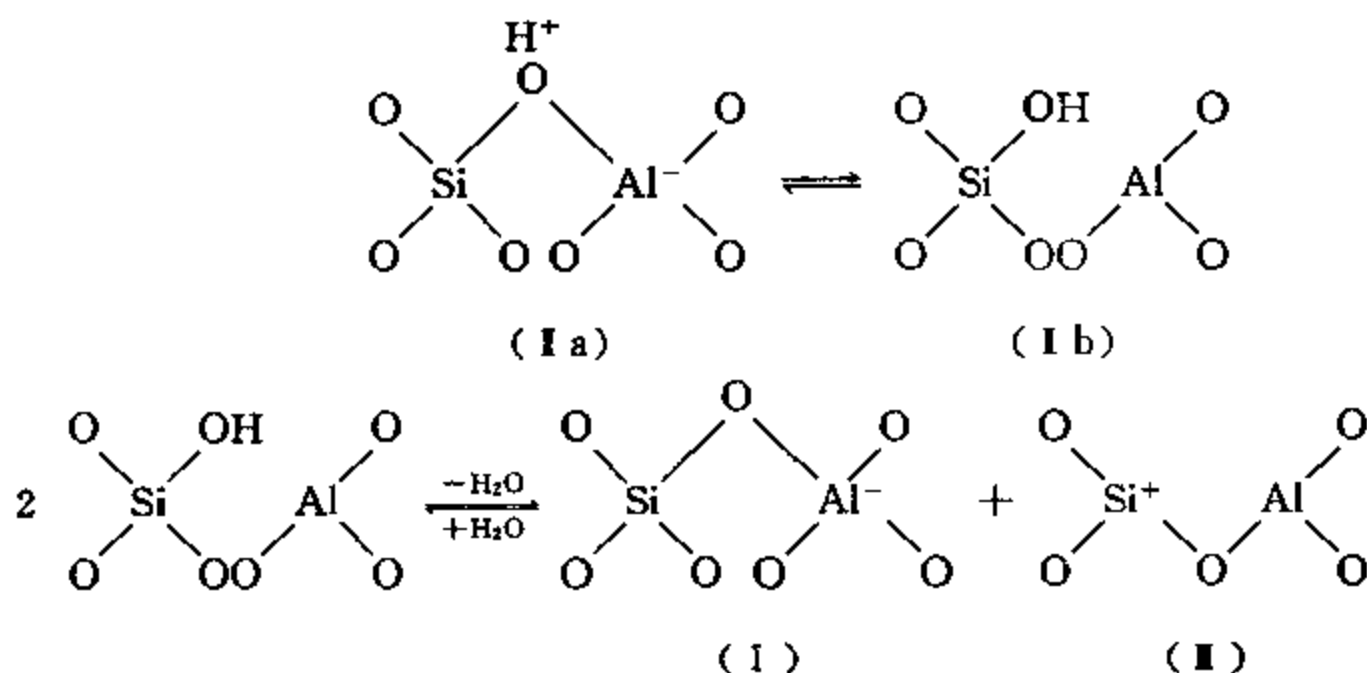
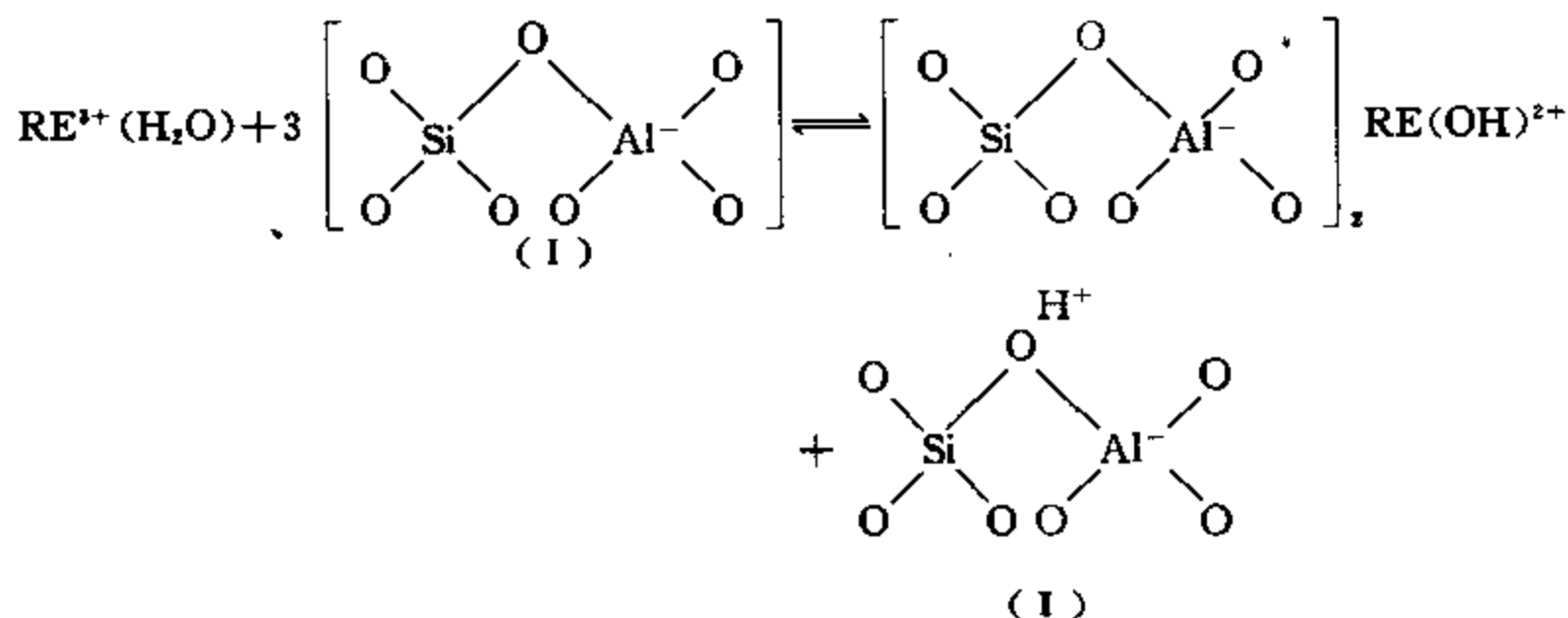


H 型沸石分子筛具有质子酸中心,它在高温下脱水又可转变为非质子酸中心,此反应部分

可逆。



REY 型分子筛中酸性的来源是由于水合稀土阳离子解离所致。在含水沸石分子筛中稀土阳离子处于水合状态,阳离子对所含的水分子进行极化使之解离出质子。该质子与沸石分子筛的骨架氧结合生成 结构羟基,形成了酸中心(结构 I)。质子酸在高温时又进一步脱羟基形成非质子酸中心(3 配位铝原子,结构 II)。原则上可用下式表达:



催化剂中的酸类型可用红外光谱法加以鉴定。此法是利用吡啶或氨等碱性气体在催化剂表面吸附后,根据吸附物的吸收峰和催化剂表面羟基的吸收峰来区分质子酸和非质子酸的。

不同的固体酸催化剂的表面酸中心的量是不同的,而且其酸中心的强度也是各异的,为此有必要测定其表面的酸量及其酸强度分布。对于固体酸的酸量和酸强度一般是用非水滴定法

测定的,所得的是一定酸强度范围内质子酸量和非质子酸量的总和。常用的滴定剂是正丁胺,

表 9-3-5 常用 Hammett 指示剂

指示剂	$pK_a$	酸型色	碱型色
中性红	+6.8	红	黄
苯偶氮苯胺	+4.0	红	黄
二甲基黄	+3.3	红	黄
苯偶氮二苯胺	+1.5	紫红	黄
结晶紫	+0.8	黄	紫蓝
二肉桂丙酮	-3.0	红	黄
苯叉乙酰苯	-5.6	黄	无色
葱 醌	-8.2	黄	无色

用表 9-3-5 所列的一系列  $pK_a$  值不同的 Hammett 指示剂来分别进行滴定,以求得不同酸强度下的酸量。图 9-3-9 即为一例,其横坐标  $H_0$  为 Hammett 酸强度函数,在等当点时  $H_0$  与指示剂的  $pK_a$  值相等。

由于 Hammett 指示剂法是凭肉眼判断等当点的,这样对于深色样品的判断就比较困难。石油大学开发了一种用改变溶剂的  $pK_a$  值来进行非水滴定以测定催化剂酸强度的分布的方法,即所谓溶剂法。此法是以  $pK_a$  值相应为 32、28 和 18 的吡啶、乙腈和乙醇为溶剂,用

NaOH 的无水乙醇标准溶液进行电导滴定,分别求得其等当点。表 9-3-6 为用 Hammett 法及溶剂法测得的 MZ-3 沸石分子筛裂化催化剂的酸强度分布数据。其中以吡啶为溶剂测得的可认为是总酸量(包括强酸、中强酸及弱酸部位),用乙腈为溶剂测得的是强酸和中强酸部位的酸,而用乙醇为溶剂测得的则是强酸部位的酸量。当然这些都是条件性的,只具有相对的含义。

表 9-3-6 MZ-3 裂化催化剂的酸强度分布

项 目	酸 量, mmol/g							
	Hammett 函数, $H_0$					溶剂的 $pK_a$		
	小于-8.2	小于-5.6	小于-3.0	小于+3.3	小于+6.1	18(乙醇)	25(乙腈)	32(吡啶)
新鲜 MZ-3	0.54	0.77	0.93	1.28	1.30	0.49	0.84	1.05
800℃处理 4h 后	0	0.17	0.20	0.30	0.38	0.14	0.18	0.64
800℃处理 17h 后	0	0.10	0.14	0.20	0.27	0.08	0.13	0.59
装置平衡催化剂	0	0.12	0.15	0.25	0.33	0.10	0.16	0.57

### 3. 活 性

活性高低表示催化剂对反应加速作用的强弱,常用一定条件下反应物的转化率来表示。目前对于沸石分子筛裂化催化剂的活性主要是用微型反应器来评价。我国石油化工科学研究院

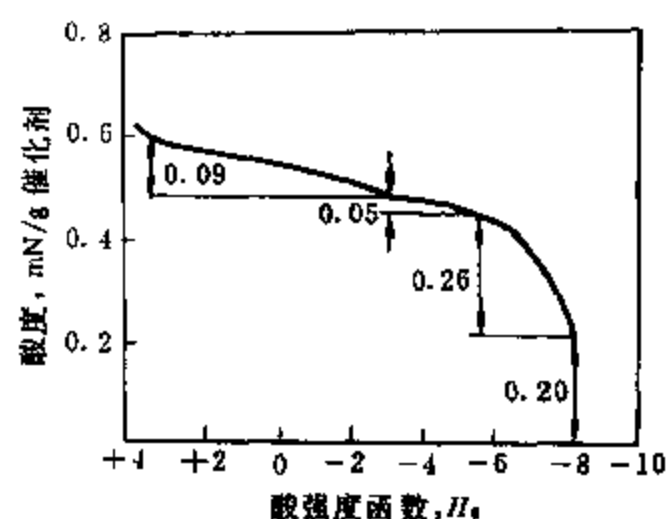


图 9-3-9 某裂化催化剂的不同酸强度下的酸量分布

制定的测定微反活性的条件见表 9-3-7。由于进料量很少,产物只能用色谱法测定,把“100%—(>204℃液体产物占进料重量百分数)”定义为催化剂的微反活性。

表 9-3-7 沸石分子筛裂化催化剂活性测定条件

反应温度,℃	460
空间速度,h <sup>-1</sup>	16
剂油比	3.2
反应时间,s	70
进油量,g	1.56
催化剂量,g	5.0
催化剂粒度,目	20~40
标准原料油	大港原油 235~337℃馏分

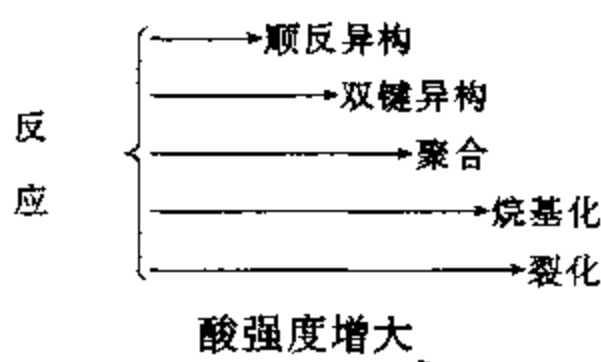
新鲜的裂化催化剂在开始使用时,其活性很高,但其活性在短时间内急剧下降,待降到一定程度后即缓慢下降,因此这个很高的初活性并不具有代表性。所以在测定裂化催化剂的活性前,必须把它先在 800℃ 下用蒸汽处理 4h(甚至 17 小时),以使其活性降至比较稳定的水平,这就是所谓老化过程。至于在催化裂化装置中,由于生产过程中会损失一部分催化剂,便需要定期补充一定的新鲜催化剂,因此生产装置中的催化剂活性可大体保持在一个稳定水平上,这时的活性称为平衡催化剂活性。

我国几种 Y 型沸石分子筛裂化催化剂的微反活性见表 9-3-4,一般催化裂化生产装置中催化剂的平衡催化剂活性约为 60~70%(微反活性)。

固体酸催化剂的活性与其酸性有直接的联系,一般认为:

(1) 酸中心的类型与催化作用有关。有的反应需要质子酸催化,有的则需要非质子酸催化,有的反应两者均可催化。

(2) 酸中心的强度不同,它对反应物活化的程度不同,只有当其酸强度足够强时才能催化某种反应。反应与其所需的酸强度的关系大体如下:



由此可见,裂化反应需要较强的酸中心。

(3) 一般来说,在合适的酸类型与酸强度情况下,催化剂的活性随酸量的增加而增加。但迄今还没有找出活性和酸量之间的定量关系。

沸石分子筛的催化活性之所以比无定形硅酸铝要高若干个数量级,原因可能是:① 沸石分子筛的酸性中心浓度较高;② 沸石分子筛的微孔结构吸附能力强,导致在酸性中心附近的反应物浓度较高;③ 沸石分子筛孔穴中的电场会使 C—H 键极化而促进正碳离子的生成和反应。

#### 4. 选择性

反应物沿某一途径进行的程度,与沿其余途径进行反应的程度之比,即催化剂对某反应的选择性,一般是用目的产物收率与反应物的转化率之比来表示。

评价裂化催化剂的标准不仅要求它有较强的活性,还要求它有较好的选择性,即希望催化剂能有效地促进那些能增加目的产物(汽油、柴油)的产率或改善产品质量的反应,而对其他不利的反应(生成干气和焦炭)则不起或少起促进作用。

衡量裂化催化剂选择性的指标很多,一般是以主要产物汽油的产率与转化率之比来表示,

也有用 汽油产率/焦炭产率或汽油产率/(干气产率+焦炭产率) 来表示的。

沸石分子筛裂化催化剂比无定形硅酸铝具有更好的选择性,它可以生成较多的汽油和较少的焦和气体。

### 5. 稳定性

稳定性是表示催化剂在使用条件下保持其活性的能力。在生产过程中裂化催化剂反复进行反应和再生。沸石分子筛裂化催化剂再生的温度高达 700~750℃,且还与蒸汽接触。由于高温及蒸汽的影响,催化剂表面结构会遭到部分的破坏,而导致活性的下降。

由表 9-3-8 可见,经反复再生后的平衡催化剂与新鲜催化剂相比,其比表面积大大减小,孔体积也显著减小。这主要是由于经高温及与蒸汽接触后,催化剂基质中部分直径较小的微孔融结闭合所致。

表 9-3-8 Y 型沸石分子筛裂化催化剂经反应后的变化

催化剂	Y-5		Y-15	
	新鲜催化剂	平衡催化剂	新鲜催化剂	平衡催化剂
比表面积, m <sup>2</sup> /g	598	193	393	127
孔体积, mL/g	0.64	0.50	0.65	0.43

再者,从表 9-3-6 也可看出,经老化后裂化催化剂的酸量明显下降,其酸强度分布也有变化。

一般 Y 型沸石分子筛裂化催化剂的热及水热稳定性均优于无定形硅酸铝催化剂的,这是因为沸石分子筛晶体的稳定性较高,经稀土交换后其稳定性更高,REY 沸石分子筛裂化催化剂的晶体崩塌温度为 870~880℃。至于超稳 Y 型沸石分子筛则由于其结构的高度稳定,其崩塌温度高至 1010~1050℃。超稳 Y 型沸石分子筛与稀土 Y 型沸石分子筛相比,在缓和或中等深度水热处理时,两者的比表面积和结晶度均变化不大,但在 816℃水热处理时,稀土 Y 型沸石分子筛结晶则几乎全部破坏,而超稳 Y 型沸石分子筛则仍保持着较高的比表面积和结晶度。

### 6. 抗重金属污染能力

重金属如铁、镍、铜、钒等在裂化催化剂上的沉积会降低其活性和选择性。其中影响最大的是镍,由于镍能加速脱氢反应,从而使裂化催化剂的选择性变差,其结果是使干气和焦炭的产率增大、气体中氢的含量增多、液体产物的收率减少和不饱和度增高。其次是钒,钒会与沸石分子筛形成低共熔点物,这种低共熔点物在 630℃即开始熔化,这样便会使催化剂的晶体结构在再生时破坏,丧失其活性。

习惯上常用污染指数来表示裂化催化剂受重金属污染的程度,污染指数的定义是:

$$\text{污染指数} = 0.1(14Ni + 4V + Fe + Cu)$$

式中的 Ni、V、Fe、Cu 分别表示催化剂上金属镍、钒、铁、铜的含量(ppm),各符号的系数表示其污染影响程度的相对大小。一般认为污染指数低于 200 的催化剂是较为干净的,如高于 1000,则为污染严重的催化剂。

沸石分子筛裂化催化剂具有较强的抗重金属污染能力,目前已有能承受(Ni+V)达 10000ppm 的抗重金属催化剂。

表 9-3-9 所示为大庆常压渣油用 Y-7 沸石分子筛催化剂进行裂化反应时, Ni 的污染对反应的影响,表现为轻质油产率降低,氢和焦炭产率增高。

表 9-3-9 催化剂上的镍污染对催化裂化反应的影响

(原料:大庆常压渣油,催化剂:Y-7 沸石分子筛)

催化剂上镍含量 ppm	产 率, m%		
	轻质油	H <sub>2</sub>	焦炭
200	77	0.2	8.5
5000	73	0.75	12

### 三、裂化催化剂的助剂

裂化催化剂助剂是指将其少量添加到裂化催化剂中,即可起到促进或提高某种性能的一类辅助催化剂,现用的主要有一氧化碳助燃剂(CO combustion promotor)、辛烷值助剂(Octane enhancing additive)、金属钝化剂(Metal passivator)、SO<sub>2</sub> 净化剂(SO<sub>2</sub> reduction agent)等。

#### 1. 一氧化碳助燃剂

催化裂化催化剂再生时,焦炭的燃烧产物中含有 7~11% 的 CO。如将含有 CO 的烟气排入大气,一方面损失了潜在的热能,另一方面会污染大气。为此一般需加入一氧化碳助燃剂,使催化剂再生烟气中 CO 几乎全部转化为 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CO 可达 50~60,从而回收了大量热量,并消除了 CO 对大气的污染。由此,再生温度可提高 20~30℃,再生后催化剂的含炭量可降低到 0.1~0.2%,从而提高了循环催化剂的活性,使轻油收率可增加 2~4%。

常用的一氧化碳助燃剂是由铂载在诸如氧化铝或氧化硅-氧化铝载体上制成的,一般含铂量为 300~800ppm。此外也有用钯或用稀土金属(如铜等)的,一氧化碳助燃剂的活性不仅取决于含铂量,而且还取决于铂的分散度及载体的性质。一氧化碳助燃剂的加入量约为裂化催化剂的万分之几。

#### 2. 辛烷值助剂

加入辛烷值助剂可提高催化裂化汽油的辛烷值。一般可提高马达法辛烷值 1~2 个单位、研究法辛烷值 2~3 个单位,同时,液化气收率可增加约 3%,而轻质油收率则降低 1.5~2.5%。辛烷值助剂一般含有 ZSM-5 沸石分子筛。

由表 9-3-10 可见,由于 ZSM-5 的择形作用,它对正构烷烃的裂化活性显著高于对异构烷烃的,这样便使其产物中 异构烃/正构烃 明显提高(见表 9-3-11),从而导致所产汽油馏分的辛烷值的升高。

表 9-3-10 在 ZSM-5 作用下己烷、庚烷几种异构体的相对裂化活性

己 烷	相对活性	庚 烷	相对活性
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	0.71	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	1.0
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	0.38	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	0.52
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	0.09	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	0.09

表 9-3-11 Y 型沸石分子筛裂化催化剂中加入 ZSM-5  
对催化裂化汽油异构程度的影响

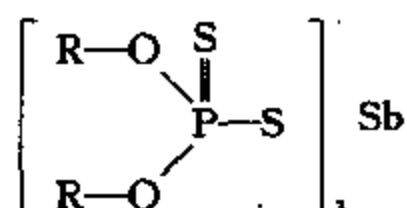
项 目	异构烷烃/正构烷烃	
	未加 ZSM-5	加入 ZSM-5
i-C <sub>8</sub> /n-C <sub>8</sub>	6.07	6.72
i-C <sub>8</sub> /n-C <sub>6</sub>	6.56	8.36
i-C <sub>7</sub> /n-C <sub>7</sub>	5.18	6.15
i-C <sub>8</sub> /n-C <sub>8</sub>	6.80	7.13
i-C <sub>8</sub> /n-C <sub>9</sub>	8.11	8.57

辛烷值助剂的加入量可根据对汽油辛烷值的要求而定,一般约为裂化催化剂的 0.04m%。

### 3. 金属钝化剂

对于裂化催化剂的重金属污染问题,除可采取措施提高催化剂本身的抗重金属污染能力外,还可加入金属钝化剂来抑制污染金属的活性。

对于镍的污染,目前工业上常用的是含铈的钝化剂,例如二烷基二硫代磷酸铈,其分子式为:



式中的 R 可为正丙基或异丙基,使用时可先溶入柴油,然后与裂化原料油一起进入反应器。加铈的量约为催化剂上沉积的镍的 25~40%。表 9-3-12 所示为加入铈型金属钝化剂后,对被镍污染催化剂生氢能力的抑制效果。由此可见,即使裂化催化剂上沉积 6000ppm 的镍,加入金属钝化剂后仍可使其产物分布基本正常。至于铈剂的钝化作用,一般认为可能是铈与镍可生成稳定的化合物所致。因为铈剂有一定的毒性,目前已开发了含铈的金属钝化剂,其效果与铈剂相当。

表 9-3-12 在催化裂化催化剂中添加金属钝化剂的效果

催化剂	未加钝化剂	加入铈型钝化剂
含 Ni, ppm	4500	6097
含 V, ppm	455	1123
含 Sb, ppm	—	1793
Ni/Sb	—	3.4
干 气		
H <sub>2</sub> , v%	45.8	34.7
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (v/v)	5.95	2.91

对于钒的污染,则可用一些含钙、镁或锡的化合物以及钛酸钡等作为钝化剂,它们可与钒形成稳定的化合物。

### 4. SO<sub>2</sub> 净化剂

此类净化剂是金属氧化物,在催化剂再生器中它们可与 SO<sub>2</sub> 反应生成硫酸盐等稳定的化

合物,而进入反应系统后这些化合物又会被还原而释放出  $H_2S$ 。这样硫便可以从裂化气中回收,而减少烟气中  $SO_x$  的排放量。当与一氧化碳助燃剂一起使用时, $SO_x$  净化剂可使烟气中的  $SO_x$  含量减少 70~80%。 $SO_x$  净化剂的用量一般约为裂化催化剂的 0.5%。

#### 四、裂化催化剂的进展

70 年代以来,沸石分子筛催化剂已逐渐取代了无定型硅酸铝催化剂。自分子筛问世的三、四十年来,它本身也有了很大的改进。它改进的方向主要是提高选择性、稳定性和降低制造成本,而且针对不同原料、不同产品方案、不同装置型式的要求形成了多个系列的裂化催化剂。据统计,目前国际市场上已有约 300 多个牌号的裂化催化剂。迄今,裂化催化剂仍在不断发展。在沸石分子筛裂化催化剂方面,主要仍在进一步开发性能更好的超稳 Y 型沸石分子筛和基质,同时还在研究  $\beta$  型、 $\Omega$  型和 ZSM-22 型等沸石分子筛在催化裂化方面的应用的可能。此外,下列两类催化物质也具有发展前景。

##### 1. 非沸石型分子筛

所谓非沸石型分子筛主要是磷铝系列的分子筛。磷铝系列分子筛从其骨架组成看,由磷铝分子筛( $AlPO_4$ )开始,已发展到硅磷铝(SAPO)、金属磷铝( $MeAPO$ ,如  $TiAPO$ 、 $FeAPO$  等)、金属硅磷铝( $MeAPSO$ )等许多品种。从孔径大小看,其晶体中不同的环状结构可具有不同的尺寸:十八员环,1.25nm;十二员环,0.7~0.8nm;十员环,0.6~0.65nm;八员环,0.35~0.45nm。可见,磷铝系列分子筛的孔径有很宽的变化范围。从催化作用的角度看,磷铝系列分子筛的特点是: $AlPO_4$  酸性较弱,SAPO 的酸性强于  $AlPO_4$ ,但仍弱于硅铝分子筛;SAPO 的酸强度决定于 Si 的分布,Si 位于 P 和 Al 之间有利于酸中心的形成;过渡金属的骨架取代可在一定程度上提高酸性。经研究,应用此类磷铝系列的分子筛作裂化催化剂,可提高汽油的辛烷值而不降低汽油产率和转化率。

##### 2. 层柱粘土分子筛

层柱粘土分子筛(Pillared interlayered clay molecular sieve,简称 PICMS)是一种有希望用于重油催化裂化的催化剂。这是用交联剂(如有机胺或聚合羟基氯化铝等)交联天然层状粘土而制备成的一种具有二维通道开口层状结构的微孔物质,它具有分子筛的性质。层柱粘土分子筛中含有较多的氧化铝,是一种以 L 酸为主的分子筛。现已在实验室制出不仅具有较高活性和稳定性,而且也有较好选择性的层柱粘土分子筛裂化催化剂,但在工业应用上还存在一些问题,有待进一步研究。

### 第四节 催化裂化反应的影响因素

催化裂化反应的影响因素很多,主要包括原料油的化学组成和性质、催化剂的结构与性能、反应条件(反应温度、反应时间、催化剂对油比、反应压力等)以及设备的因素。催化裂化过程中设备的因素对生产有重要的影响,但已不属于本书的范围,就不述及了。本节中仅就催化剂的结构与性能、原料的化学组成和性质以及反应条件对催化裂化反应的影响进行讨论。

#### 一、催化剂的结构与性能的影响

催化剂的结构与性能是催化裂化反应的关键影响因素。催化裂化技术的迅速发展和进步,主要取决于裂化催化剂的性能的不断改进。现已开发出众多的不同系列的裂化催化剂,以适应



不同性质的原料和不同的产品方案的要求。

裂化催化剂的结构与性能大体可以从下列几方面来调节。

1. 通过改变沸石分子筛的类型和含量来调节裂化催化剂的活性和选择性。

如 REY 的酸中心较多,酸强度也较强,因而具有较高的裂化活性,但其氢转移的能力也较强,容易生成焦炭和干气,液体产品中饱和烃较多、烯烃较少,因而其汽油的辛烷值较低。

REHY 的活性虽稍低于 REY 的,但其选择性较好,生成的焦炭量较少。对于此类催化剂,可通过改变 RE 与 H 之比来调节其性能。

USY 的特点是酸中心数目少,但其酸强度较高,并且多为质子酸。它的结构稳定性很好,氢转移能力较低,产物中烯烃含量较多,汽油辛烷值较高,生焦率较低。

对于 REUSY 类型的催化剂,还可用改变其中 RE 的含量来调节其性能。

2. 通过改变基质和沸石分子筛的不同搭配来改变催化剂的选择性。基质的孔径、比表面积和酸性都会对催化剂的性能产生影响。

3. 通过不同类型沸石分子筛的复合来改善催化剂的某些性能。

对于同一种原料,在相同的条件下,如用不同类型的催化剂进行反应,其转化率和产物分布都有相当的差别。例如表 9-4-1 所示,对于胜利原油减压馏分,用超稳 Y 型沸石分子筛 ZCM-7 裂化催化剂的效果就比用 Y-9 和 Y-15 等 REY 型催化剂的效果好。

表 9-4-1 不同的沸石分子筛催化剂对胜利原油减压馏分进行催化裂化的结果

(小型固定流化床,反应温度:500℃,剂油比:4,空速:4h<sup>-1</sup>)

催 化 剂	ZCM-7	Y-9	Y-15
催化剂微反活性,m%	72	61	70
转化率,m%	68.1	61.4	64.8
产物分布,m%			
干 气	2.8	2.6	3.3
液态烃	15.5	12.0	14.8
汽 油	43.8	40.3	41.7
轻柴油	15.6	12.5	13.2
重 油	13.4	26.1	18.7
焦 炭	6.0	6.5	8.3

再者,经过高温燃烧再生后,裂化催化剂上的积炭大部分可以除去,但仍有一些残余,含沸石分子筛的催化剂对残余焦炭含量非常敏感,因为残余的焦炭主要集中在沸石上,使其活性和选择性严重下降。所以对于沸石分子筛裂化催化剂,要求采用较高的再生温度,尽量降低再生后催化剂上的焦含量,以恢复其活性。由表 9-4-2 可见,沸石分子筛催化剂的含碳量每增加 0.1m%,原料转化率下降约 2m%。一般要求再生后催化剂的含碳量不大于 0.2m%,最好在 0.05m%以下。所以,在工业装置上往往对反应后积炭的催化剂采取两段再生、高效再生等工艺,以尽量降低其含碳量。

表 9-4-2 沸石分子筛裂化催化剂再生后含碳量对催化裂化的影响

项 目	催 化 剂 再 生 后 含 碳 量, m%			
	0.6	0.4	0.2	0.05
转化率, m%	72.5	75.5	79.0	81.9
产物分布				
干 气, m%	1.9	2.2	2.5	2.8
液态烃, V%	20.5	22.6	24.8	26.5
汽 油, m%	59.1	60.8	62.8	64.7

## 二、原料化学组成的影响

### 1. 烃类组成的影响

在本章第二节中已讨论过,各种烃类在催化裂化时的反应行为是不一样的,所以原料的组成对催化裂化反应过程有重要影响。一般来说,含烷烃及环烷烃较多的原料的裂化性能较好,而含芳香烃较多尤其是含多环芳烃较多的原料的裂化性能则较差。这是由于催化裂化反应的深度是受其生焦量所限制,过多的生焦不仅使催化剂的活性迅速下降,而且使再生时烧焦放出的热量过多,这样催化剂及再生设备就无法承受。烃类的生焦能力强弱的顺序为:烷烃<环烷烃<芳烃。当原料中所含多环芳烃较多时,它们易吸附于催化剂表面上面缩合生成焦炭,从而限制了转化率的提高。表 9-4-3、9-4-4 为单环及多环芳烃在硅铝催化剂上的生焦情况。

表 9-4-3 单环及双环芳烃在硅铝催化剂上的生焦情况(500℃下反应 15 分钟)

反应物	生焦量, m% (占催化剂)
苯	0.04
甲 苯	0.22
乙 苯	0.74
二甲苯	0.81
丙 苯	1.05
六甲基苯	1.6
三乙基苯	1.7
萘	2.6
2-甲基萘	3.5
2,3-二甲基萘	5.5

表 9-4-4 不同环数的无取代基芳烃在硅铝催化剂上的生焦情况(550℃下反应 15 分钟)

反应物	生焦量, m% (占催化剂)
苯	0.06
萘	3.8
菲	6.8
芘	14.2
蒽	16.6
葱	23.0

对于原料油的化学组成可以用 n-d-M 法测得的结构族组成参数来表征,也可用  $H/C$  (或  $H$  含量)、苯胺点、密度、折射率及特性因数  $K$  来表征。一般来说,当原料油中的芳烃含量较少、其  $H/C$  较高( $H$  含量较多)、密度和折射率较小、苯胺点及特性因数  $K$  也都较高时,其裂化性能较好,生焦量较少;反之,则裂化性能较差,生焦量较多。表 9-1-1 中的数据说明了这种趋势,表中的转化率为其气体、汽油及焦炭产率之和。由表 9-4-5 中不同基属原料的催化裂化反应情况可见,环烷基原油的馏分不是理想的催化裂化原料油。

表 9-4-5 不同基属原油减压馏分在沸石分子筛裂化催化剂上  
催化裂化反应产物分布

原料油基属	石蜡基	中间基	环烷基
原料油性质			
相对密度, $d_{4}^{15}$	0.8550	0.8927	0.9340
苯胺点, $^{\circ}\text{C}$	110	86.7	62.8
含硫量, m%	0.13	0.4	0.9
含氮量, m%	0.04	0.10	0.35
反应条件			
提升管出口温度, $^{\circ}\text{C}$	538	538	549
剂油比	5.7	6.4	7.5
原料油转化率, %	93	85	70
产物分布			
干 气, m%	2.6	3.2	3.4
液态烃, v%	34.5	27.5	24.3
汽 油, v%	73.0	70.0	54.2
轻柴油, m%	5.0	10.0	20.0
重柴油, m%	2.0	5.0	10.0
焦 炭, m%	4.8	5.4	6.3

## 2. 含氮化合物的影响

原料所含的非烃化合物中,含氮化合物对催化裂化反应的影响最为显著。含氮化合物使裂化催化剂中毒的原因,是它牢固吸附于由配位不饱和的铝原子形成的非质子酸中心上,或和质子酸中心作用,使质子酸中心减少。碱性含氮化合物的影响一般大于非碱性的,但含氮化合物对裂化催化剂的毒性,不仅决定于它的碱性,而且还取决于其分子的大小与结构以及吸附脱附性能和稳定性等。各类含氮化合物对裂化催化剂毒性大小的顺序大体如下:

吡啶>喹啉>吡咯>异喹啉 $\approx$ 六氢吡啶>苯胺

由图 9-4-1 可见,随原料中氮含量的增加,催化裂化原料的转化率及汽油产率都明显下降。表 9-4-6 中的数据表示,在相同的转化率下,原料油中氮含量的增多,会使催化裂化的产物分布发生变化,使汽油产率降低,焦炭、氢和干气的产率增高,催化剂的选择性变差,并且汽油的辛烷值有所降低。

表 9-4-6 原料油氮含量对催化裂化产物分布的影响  
(保持转化率恒定条件下)

原料油氮含量, m%	0.30	0.48	0.74
产物分布			
汽 油, m%	57.7	54.8	51.8
焦 炭, m%	3.7	5.4	8.7
干 气, m%	3.47	3.72	3.78
$\text{H}_2$ , m%	0.09	0.10	0.17

沸石分子筛具有较多酸性中心,其抗氮性能较好。增加裂化催化剂中沸石分子筛的含量,

将会提高催化剂的抗氮性能,使原料转化率提高、汽油收率增加而焦炭产率减少(见图 9-4-1)。用稀土交换的沸石分子筛催化剂,由于+3 价稀土离子有更强的极化作用,会产生更多的质子酸中心,所以它具有更高的抗氮中毒能力。此外,基质对催化剂的抗氮能力也有很大影响。基质能吸附一部分含氮化合物,减轻分子筛被含氮化合物毒害的程度。基质的比表面积大、酸性高、孔径分布宽,对于裂化高氮原料是有利的。

经催化裂化后,原料油中的氮主要集中于较重的产物(重循环油等)中,焦炭中的氮含量也相当高。

尚须说明,原料中含氮化合物对催化剂的影响属于暂时中毒,经再生后可恢复其活性。

### 3. 含硫化合物的影响

含硫化合物对于原料油的反应性能也有相当的影响。硫对催化剂也是暂时的毒物,会降低其活性和转化为汽油的选择性。据报导,原料油中的硫含量每增加 1%,会使汽油的产率降低 2~3%,表 9-4-7 即为一例。原料油中的硫约有一半在反应中转化为  $H_2S$ (见表 9-4-8),过高的硫含量会增加后续气体脱硫装置的负荷。

再者,从表 9-4-8 可见,原料油中的硫至少有 5% 进入催化剂上的焦炭中,而这在再生器中转化为  $SO_2$ 。换言之,原料油中每增加 1% 的硫,就会使再生烟气中的  $SO_2$  增加约 1000ppm。如不采取相应措施,就会增加大气的污染。

表 9-4-7 含硫减压馏分油加氢精制前后的催化裂化产物分布

项 目	加氢精制前	加氢精制后
原料油硫含量, m%	1.6	0.2
产物分布, m%		
干 气	3.4	2.7
液态烃	15.4	17.3
汽 油	41.1	46.7
轻柴油	5.7	4.5
重柴油	27.2	23.0
焦炭及损失	7.2	5.8

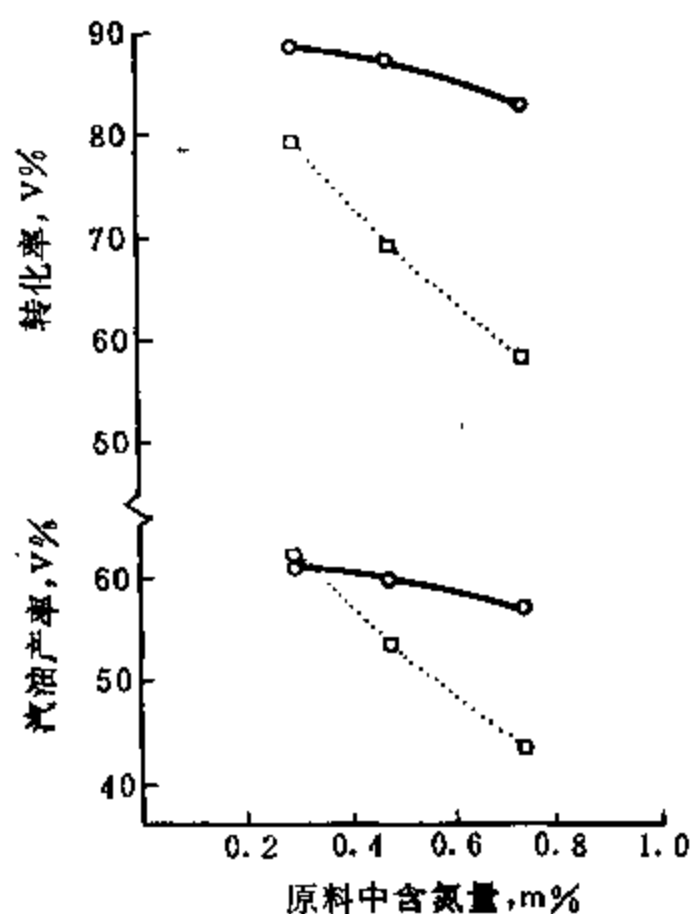


图 9-4-1 原料中含氮量及催化剂中 REY 型沸石分子筛含量对转化率和汽油产率的影响  
○—REY 含量较高的催化剂; □—REY 含量较低的催化剂  
(催化剂在 788℃ 下用蒸汽老化 5h)

表 9-4-8 含硫减压馏分油催化裂化产物中硫的分布

项 目	东得克萨斯减压馏分	科威特减压馏分
原料硫含量, m%	1.75	2.66
原料转化率, V%	77.8	78.6
产物中硫含量, m%		
轻汽油( $C_2 \sim 121^\circ\text{C}$ )	0.02	0.04
重汽油( $121 \sim 221^\circ\text{C}$ )	0.25	0.54
轻柴油( $221 \sim 343^\circ\text{C}$ )	2.67	5.06
重柴油( $>343^\circ\text{C}$ )	4.20	6.86
焦炭	2.23	4.42
产物中硫的分布, m%		
$\text{H}_2\text{S}$	42.9	46.5
轻汽油	0.2	0.3
重汽油	3.3	3.5
轻柴油	28.0	21.1
重柴油	20.5	17.3
焦炭	5.1	11.3

#### 4. 金属的影响

前已述及,镍和钒是对催化裂化催化剂危害最大的两种金属。由图 9-4-2 可见,镍对裂化催化剂的选择性影响很大,它促进焦炭及氢气生成的能力远大于钒,而钒的污染会使沸石分子筛的晶体破坏而失活,所以它对裂化催化剂活性的影响远大于镍。

钠的存在会中和裂化催化剂的酸中心,而使其活性下降,同时还会降低其热和水热稳定性。当钠与钒同时沉积于催化剂表面时,钠会加剧钒对沸石分子筛晶体的破坏作用。

用超稳 Y 型沸石分子筛时,由于其强酸中心较多,它与 NiO 的相互作用增强,这样便不容易还原为金属镍,从而使镍的脱氢活性受到抑制。

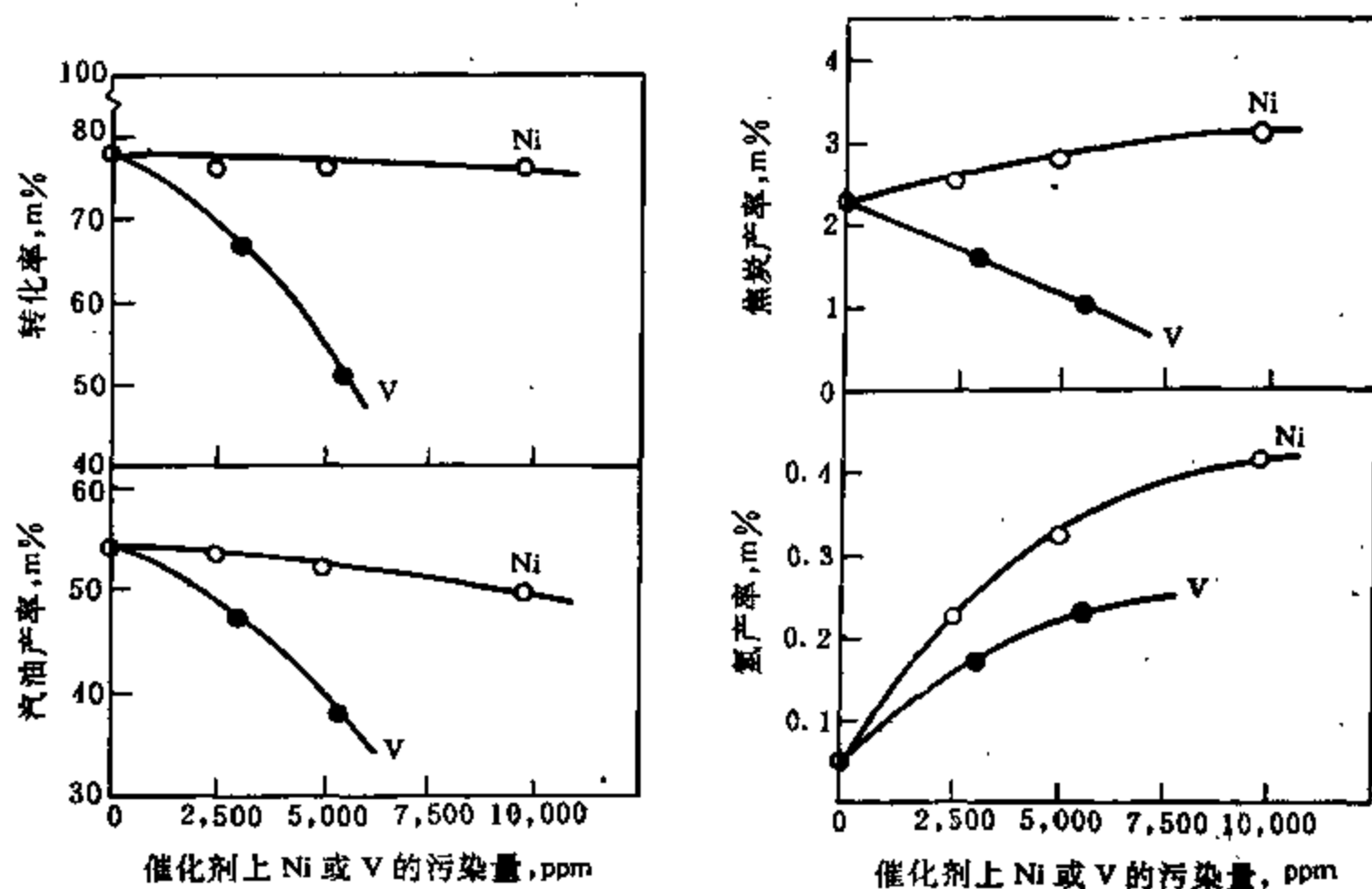


图 9-4-2 Ni、V 污染对 REY 型沸石分子筛裂化催化剂性能的影响

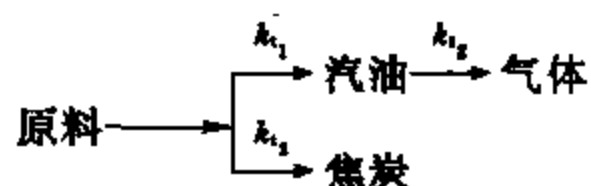
### 三、反应条件的影响

催化裂化反应条件很多,这里仅就反应温度、反应时间、剂油比、烃分压等分别进行讨论。

#### 1. 反应温度的影响

不言而喻,提高反应温度会使催化裂化的反应速度加快。但其反应活化能低于热转化的,约为  $40\sim 60\text{kJ/mol}$ ,所以其反应速度受温度的影响较热反应的小,每增加  $10^\circ\text{C}$  其反应速度常数增大  $10\sim 20\%$ ,即其温度系数约为  $1.1\sim 1.2$ 。

和热转化一样,催化裂化也是平行连串反应,可示意如下:



式中  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  为相应反应的反应速度常数的温度系数。在一般情况下,  $k_1 > k_2 > k_3$ ,即随着温度的升高,汽油裂解成气体的反应速度加快最多,原料裂解为汽油的反应其次,而缩合成焦炭的反应加快得最少。就反应类型而言,反应温度的提高对裂解反应的加速程度大于对氢转移和缩合反应的。因此,在转化率不变的情况下,反应温度的提高会使汽油产率下降、气体产率增高、焦炭产率减少。其气体产物中干气产率增加的幅度更大,烯烃含量也明显增多。随反应温度的升高,催化裂化汽油的组成也发生变化,其烷烃含量降低、烯烃含量增加、芳烃含量先增后降,有一最大值,环烷烃含量变化不大。由于汽油中烯烃的增多,导致其辛烷值随反应温度的上升而提高。

温度过低,反应速度太慢,而温度过高则会导致气体产率太高,汽油产率太低,同时又会使热裂化反应在整个反应中所占份额增大。目前在提升管催化裂化装置中采用的反应温度大约在  $480\sim 530^\circ\text{C}$ ,可根据催化剂和原料性质及对产物分布的要求选定。尚须指出,由于催化裂化反应是强吸热的,一般条件下其热效应为  $400\sim 700\text{kJ/kg}$  原料,所以,在提升管反应器中温度是逐渐降低的。所谓反应温度一般是指提升管的出口温度。表 9-4-9 为保持焦炭产率大体相当条件下,反应温度对催化裂化的影响。由表可见,随反应温度的升高,转化率、气体和汽油的产率都是提高的,而柴油和重油的产率则减小,同时汽油的辛烷值稍有提高,而柴油的十六烷值则明显下降。在生产中,温度是调节转化率的主要操作参数,通过温度调节可达到多产汽油、多产柴油或多产气体等不同生产方案的要求。

表 9-4-9 反应温度对提升管催化裂化的影响

(原料油,大庆原油减压馏分;剂油比:5.9;催化剂:沸石分子筛)

提升管出口温度, $^\circ\text{C}$	480	501	517
转化率, m%	62.3	70.6	77.7
产物分布, m%			
干  气	0.8	1.3	3.2
液态烃	14.5	18.0	20.2
汽  油	44.3	48.3	51.0
柴  油	14.7	12.3	10.5
重  油	23.0	17.1	11.8
焦  炭	2.0	1.9	1.7
汽油 MON	—	78	79
柴油十六烷值	37	34	29

## 2. 反应时间的影响

对于多相催化反应,由于反应过程中体系的组成和分子数以及温度、压力都在变化,真正的反应时间很难求得,所以一般用空间速度(Space velocity,简称SV)来表征。空间速度简称空速,是指单位时间内通过催化剂的原料量与反应器内催化剂的藏量的比值。空间速度又有体积空速和重量空速之分,其定义为:

$$\text{体积空速} = \frac{\text{反应器进料的体积流量}(\text{m}^3/\text{h})}{\text{反应器内催化剂体积藏量}(\text{m}^3)}, \text{ h}^{-1}$$

$$\text{重量空速} = \frac{\text{反应器进料的重量流量}(\text{t}/\text{h})}{\text{反应器内催化剂重量藏量}(\text{t})}, \text{ h}^{-1}$$

对于固定床或移动床反应器一般用体积空速(原料油的体积流量以 20℃ 条件计),对于流化床反应器则用重量空速。两者都以时间的倒数为单位,一般为  $\text{h}^{-1}$ 。换言之,空间速度越大表示反应时间越短,空间速度越小则表示反应时间越长。这样,有时可将空间速度的倒数称为假反应时间,用来作为相互比较的参数。

表 9-4-10 空速对轻柴油催化裂化反应结果的影响  
(沸石分子筛裂化催化剂)

项 目	重 量 空 速, $\text{h}^{-1}$							
	2		5		10		25	
	475℃	525℃	475℃	525℃	475℃	525℃	475℃	525℃
转化率, %	61.0	64.0	44.0	58.0	30.6	39.6	16.7	21.1
产物分布, %								
气 体	10.2	22.9	5.9	17.2	3.1	10.0	1.4	5.1
汽 油	47.7	37.6	37.1	39.6	27.1	28.7	14.1	15.7
焦 炭	3.10	3.50	0.96	1.23	0.38	0.87	0.23	0.30
汽油/气体	4.7	1.6	6.3	2.3	8.8	2.9	10.1	3.1
汽油/焦炭	15.4	10.7	38.8	32.2	71.4	33.0	61.2	52.3

由表 9-4-10 可见,随着催化裂化进料重量空速的增加,转化率和气体、焦炭的产率都是下降的,汽油产率在较低温度下也随空速的增大而下降,但在较高温度下汽油产率随空速的增大是先增加后减少,有一最大值。从汽油/气体和汽油/焦炭的值来看,它们都是随空间速度的增大而增大的。这是由于采用较高的空速也就是较短反应时间,可以减少汽油的进一步裂化和烯烃的缩合生焦等二次反应。所以,从多产汽油少产气体和焦炭的角度看,催化裂化宜在较高的反应温度和较高的空间速度下进行。

对于提升管反应器,常以油气通过空的提升管反应器的时间作为其反应时间参数。考虑到油气在反应过程中体积流量是不断变化的,计算反应时间  $\theta$  时采用提升管入口和出口两处的体积流量的对数平均值,即

$$\theta = \frac{\text{提升管反应器体积 } V_R}{\text{油气对数平均体积流量 } V_M}$$

$$V_M = \frac{V_B - V_A}{\ln(V_B/V_A)}$$

由于沸石分子筛裂化催化剂的活性很高,提升管反应装置所需的反应时间极短,仅为 1~4s。

## 3. 反应压力的影响

催化裂化反应器中一般都通入一定量的蒸汽,所以,反应压力是蒸汽分压及烃蒸气分压之

和。提高反应压力即提高相应烃分压,从而会延长反应时间,提高转化率。但压力过高,有利于吸附并加剧烯烃缩合反应,导致焦炭产率增加、汽油和烯烃产率下降。表 9-4-11 所示为烃分压对催化裂化产物分布的影响。

一般催化裂化的反应压力大体在 0.1~0.3MPa(表压)之间。对于已有的催化裂化生产装置,其反应压力是固定的,并不是经常调节的变量。

表 9-4-11 反应压力对催化裂化的影响

烃分压, MPa	0.07	0.18	0.28
转化率, m%	69.3	70.4	75.7
汽油产率, m%	53.1	52.6	51.2
焦炭产率, m%	7.4	9.6	12.4
丁烯相对产率	1.0	0.86	0.72

#### 4. 剂油比的影响

剂油比为单位时间内催化剂循环量与反应器进料量的比值,在同样的反应温度下,提高剂油比可提高转化率、增加气体和汽油的收率,同时焦炭产率也上升。这是由于较高的剂油比使单位催化剂加工的原料油量减少,这样反应器内催化剂的含碳量也相对减少,其平均活性相对提高所致。

一般,催化裂化工业装置的剂油比在 3~7 之间。表 9-4-12 所示为剂油比对催化裂化装置产物分布的影响。

表 9-4-12 剂油比对催化裂化反应的影响

(原料油:大庆减压馏分;温度:480℃;催化剂:沸石分子筛)

剂油比	5.3	10.0
转化率, m%	62.3	69.5
产物分布, m%		
气体	14.5	17.2
汽油	44.8	47.8
柴油	14.7	14.6
重油	23.0	15.9
焦炭	2.0	2.8

## 第五节 催化裂化反应及再生动力学模型

### 一、催化裂化反应动力学模型

由于石油馏分的组成复杂,不可能一一地就其单体组成来研究其催化裂化动力学,只能用集总的方法进行处理。图 9-5-1 为十集总模型,其中把催化裂化原料油分为 8 个集总。首先将原料油分为轻瓦斯油(210~340℃)及重瓦斯油(>343℃)两个馏分,然后再把这两个馏分都按其烃族组成和结构族组成为烷烃(P)、环烷烃(N)、芳香烃中的芳香碳(C<sub>A</sub>)和芳香烃中的取



代基团(A)四个集总,各集总用下标h表示是重馏分的,下标L表示是轻馏分的。至于催化裂化的产物,则以  $C_5 \sim 210^\circ\text{C}$  的汽油(G)为一个集总,将  $C_1 \sim C_4$  的气体及焦炭合起来作为另一个集总(C)。这样在这个模型中合计共有下列十个集总:

- $P_h$  ——  $>340^\circ\text{C}$  的烷烃;
- $N_h$  ——  $>340^\circ\text{C}$  的环烷烃;
- $C_{Ah}$  ——  $>340^\circ\text{C}$  芳烃中的芳香碳;
- $A_h$  ——  $>340^\circ\text{C}$  芳烃中的取代基团;
- $P_L$  ——  $210 \sim 340^\circ\text{C}$  的烷烃;
- $N_L$  ——  $210 \sim 340^\circ\text{C}$  的环烷烃;
- $C_{AL}$  ——  $210 \sim 340^\circ\text{C}$  芳烃中的芳香碳;
- $A_L$  ——  $210 \sim 340^\circ\text{C}$  芳烃中的取代基团;
- $G$  ——  $C_5 \sim 210^\circ\text{C}$  汽油;
- $C$  ——  $C_1 \sim C_4$  气体及焦炭。

上述各集总都以 m% 表示,其中烷烃及环烷烃含量用质谱法测得,芳烃的结构族组成用 n-d-M 法求得。

根据对单体烃催化裂化动力学的研究结果,可以认为反应网络中的所有反应都是一级反应。由此可以列出描述各集总的生成速度的十个动力学方程。这些动力学方程都是线性方程,因此可以用矩阵来表示,并可求得各反应的反应速率常数。

考虑到重瓦斯油中单环、双环芳烃和多环芳烃在催化裂化中的反应行为有较大区别,我国洛阳石化工程公司及华东理工大学将十集总模型中的  $C_{Ah}$  改为只表示重瓦斯油单环及双环芳烃中的芳香碳,另增加一个  $PC_{Ah}$  集总表示重瓦斯油多环芳烃中的芳香碳。这样构成的十一集总模型更为合理。

根据上述反应动力学模型,可较好地预测不同组成原料油的催化裂化转化率及汽油的产率等。

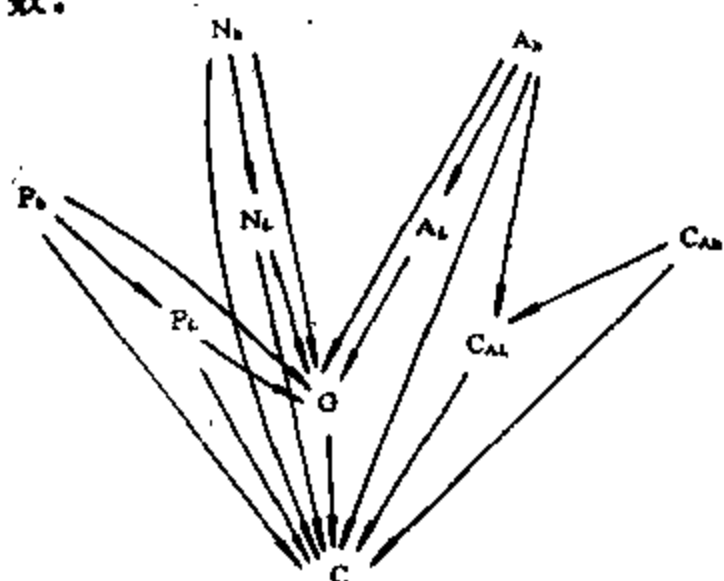
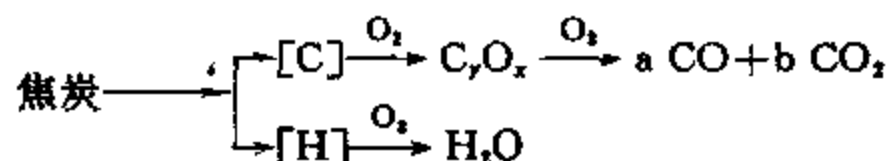


图 9-5-1 催化裂化十集总反应模型

## 二、裂化催化剂再生动力学模型

进入再生器的裂化催化剂上的焦炭实际包括三个部分:① 催化炭——裂化反应产物的缩合产物;② 附加炭——原料本身固有的残炭;③ 可汽提炭——因汽提不完全而残留吸附于催化剂上的油。所以在焦炭中仍有 4~8% 的氢,即其  $H/C$  (原子比) 约在 0.5~1.0 之间,它还含有硫和氮。因此,焦炭燃烧后的产物主要是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ,另外还有少量的  $\text{SO}_x$  及  $\text{NO}_x$ 。

石油大学提出,裂化催化剂再生的动力学模型可表示如下:



其中  $C_xO_x$  为再生过程的中间产物。

所以,可从烧碳和烧氢两方面分别进行动力学考察。影响烧碳反应速度的主要因素有再生温度、氧分压及催化剂的含碳量,可用下式表示:

$$\frac{dC}{dt} = -k_c p_o C$$

式中  $C$  —— 催化剂上含碳量, m%;  
 $k_c$  —— 烧碳反应速率常数, 1/(大气压·分);  
 $p_o$  —— 氧分压, 大气压。

图 9-5-2 所示为几种沸石分子筛裂化催化剂的  $k_c$  与温度的关系。

对焦炭中氢的燃烧速度可用下式表示:

$$\frac{dH}{dt} = -k_H p_o H$$

式中  $H$  —— 催化剂上含氢量, m%;  
 $k_H$  —— 烧氢反应速率常数,  
 1/(大气压·分)。

总的来看, 催化剂的烧焦过程既要求烧得快又要求烧得透, 还不能损伤催化剂。从上述动力学规律可以看出, 提高再生温度及增加氧分压对于提高烧焦速度、降低催化剂含碳量是有利的, 但温度过高易使催化剂失活。因此, 往往采用两段再生的方法。在第二段再生时, 催化剂上含焦量较多, 烧焦速度较快, 所以只须在较低的温度下通入适量的空气即可烧去催化剂上大部分的碳和绝大部分的氢。然后再在第二段再生时提高温度并增大过剩空气, 烧掉其余的碳和氢。这样既可使催化剂上的含碳量降得很低, 又避免了催化剂的水热失活。

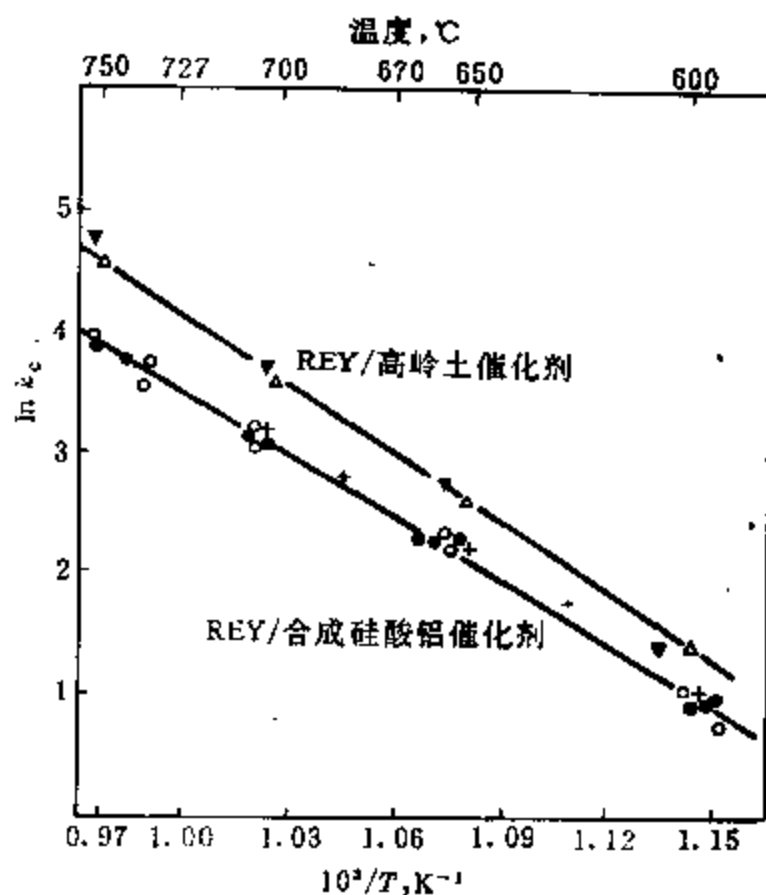


图 9-5-2 催化裂化催化剂再生时烧碳反应速率常数与温度的关系

## 第六节 重油催化裂化

重油催化裂化(Residue fluid catalytic cracking, 简称 RFCC)是近年来得到迅速发展的重油加工技术。

### 一、重油催化裂化的原料

所谓重油包括常压渣油、减压渣油的脱沥青油以及减压渣油。石蜡基原料(如大庆原油)的常压渣油一般可以单独进行催化裂化; 中间基原油的重油一般不能单独进行催化裂化, 但可以按适当比例掺入减压馏分中进行催化裂化; 而环烷基原油的重油则一般不宜进行催化裂化。

与减压馏分相比, 重油催化裂化的原料油具有如下特点:

1. 粘度大, 沸点高。这就导致重油在进入反应器时雾化和气化都比较困难, 一部分原料仍以液态存在而吸附于催化剂表面, 进而生焦。所以重油催化裂化既有气相反应又有液相反应。
2. 多环的芳香性物质含量高。重油中含有较多的多环芳香烃以及胶质和沥青质, 这些组分易于吸附于催化剂表面而生焦。对于此类重质原料油, 一般是以其残炭值来衡量其在催化剂上的生焦倾向。以大庆原油为例, 其减压馏分、常压渣油、减压渣油脱沥青油和减压渣油的残炭

值分别为0.2%、4.7%、4.0%和7.5%。在反应条件相同时,残炭值越高的原料油,一般在催化裂化时的生焦量也越多。但因为催化剂上的生焦量不仅取决于原料的性质和组成,还与催化剂的性能和反应的工艺条件有关,所以残炭值和焦炭产率之间并无确定的对应关系。有的研究者认为,影响重油催化裂化焦炭产率的决定因素在于原料油中正庚烷沥青质的含量。

工业上,一般认为重油催化裂化的原料油的残炭值不宜高于4~5%,最多不能超过10%。

3. 重金属含量高。在第一章已述及,原油中的镍、钒等重金属绝大部分集中在其渣油中。这些金属在催化裂化反应时全部沉积于催化剂表面,并随着催化剂的循环而不断积累,使其活性和选择性逐渐下降。当催化剂上的金属含量达到数千甚至上万ppm时就不能再使用。一般采取部分置换新鲜催化剂的方法使其金属含量不致过高。

工业上,一般认为重油催化裂化原料油中的重金属含量不宜大于10~15ppm,最多不能超过30ppm。否则会引起催化剂置换量过多。

4. 含硫、氮的化合物较多。在第一章中也已述及,原油中大部分的氮和相当部分的硫都集中在渣油中。在催化裂化时,硫、氮一部分进入焦炭,在再生过程中生成 $SO_x$ 及 $NO_x$ ,进入大气造成污染;另一部分留在产物中,影响其质量。

综上所述,用重油为原料进行催化裂化时会出现焦炭产率高、催化剂重金属污染严重以及产物中含硫、氮较多等问题。

表9-6-1为两种不同重油催化裂化的结果。

表 9-6-1 两种重油的催化裂化结果

项 目	大庆常压渣油	华北馏分油,常压渣油为20:80(m)
反应条件		
反应温度,℃	480	483
剂油比	5.8	5.7
转化率,m%	73.8	73.7
产物分布,m%		
气 体	13.8	14.5
汽 油	50.1	47.7
轻柴油	26.2	26.4
焦 炭	9.9	11.5

## 二、重油催化裂化的操作条件

为了尽量降低焦炭产率,重油催化裂化在操作条件上采取如下措施:

### 1. 改善原料油的雾化和气化

在渣油的催化裂化反应过程中,渣油处于气液混相状态,因此,它和炽热的催化剂颗粒接触前的雾化、蒸发过程对整个反应起着十分重要的作用。渣油在和催化剂颗粒接触前只能部分气化。其气相部分和催化剂的作用与常规的气固相反应没有本质的区别;而液相部分,即使在高温下,它还能润湿催化剂颗粒,通过毛细管作用吸入到颗粒内部的微孔中去,并停留在那里,一直到完全裂化成为焦炭为止。这时的反应是热反应和催化反应的某种结合。可以看出,为了减少催化剂上的结焦量,必须尽可能地减少液相部分的比例,也就是要强化催化裂化前期过程中的雾化和蒸发过程,提高气化率,减少液固反应。

## 2. 较高的反应温度和较短的反应时间

如前所述,当反应温度提高时,原料的裂化反应加快得较多,而生焦反应则加快得较少。所以,当转化率相当时,采用较高的反应温度和较短的反应时间可以降低焦炭产率。表 9-6-2 中所列数据就是一个很好的例证。

而当采用较高的反应温度时,重油在催化裂化的同时还会发生热裂化反应。从表 9-6-3 中气体组成可以看出,与馏分油相比,重油催化裂化气体中  $C_1$ 、 $C_2$  有所增加,而  $C_3$ 、 $C_4$  有所减少,这表明其热反应的份额有所增强。

表 9-6-2 大庆常压渣油催化裂化结果  
(催化剂,半合成 Y 型沸石分子筛)

试 验 方 案	I	II
操作条件		
反应温度,℃	496	518
反应时间,s	4.1	2.3
转化率,m%	82.2	79.7
产物分布,m%		
气 体	20.1	16.4
汽 油	51.2	54.8
轻柴油	17.7	20.4
焦 炭	10.2	8.4

表 9-6-3 鲁宁管输原油减压馏分与掺渣油催化裂化的气体组成

项 目	催化裂化气体组成,m%	
原 料 油	减 压 馏 分	减压馏分 掺 25%减压渣油
气体: $H_2$	0.8	4.0
甲 烷	5.3	9.1
乙 烷	4.7	7.1
乙 烯	5.4	8.5
丙 烷	6.3	11.3
丙 烯	29.6	26.2
丁 烷	21.5	13.2
丁 烯	26.2	20.6

## 三、重油催化裂化催化剂

与上述操作条件相适应,重油催化裂化的催化剂要求有较高的热稳定性和水热稳定性,同时有较强的抗重金属污染的能力。实践证明,半合成的以高岭土为载体的 Y 型沸石分子筛裂化催化剂基本能满足上述要求;而超稳 Y 型沸石分子筛裂化催化剂则是更理想的重油催化裂化催化剂。超稳 Y 型沸石分子筛的晶体结构非常稳定,能经受较高的再生温度和蒸汽的侵袭,其初活性虽然并不高,但其活性能保持比较稳定;由于超稳 Y 型沸石分子筛的氢转移能力较弱,所以,在转化率相当时可降低焦炭的产率;再者,其抗重金属污染的能力也较强。

除沸石分子筛活性组分外,基质在重油催化裂化中也有重要作用。重油的分子都比较大,一般不能进入沸石分子筛的孔道,所以首先要靠基质的表面酸中心来把它裂化成较小的分子,然后再由沸石分子筛进行二次裂化。为此,基质的孔径要足够大,以利于重油进入。因此,必须使基质和沸石分子筛两者在数量和性能上很好地配合,才能使裂化催化剂具有较高的热和水热稳定性、较高的抗重金属污染能力及较好的选择性。

此外,为了增加裂化催化剂的抗金属能力以及减少对大气的污染等,在重油催化裂化时还常需加入金属钝化剂、 $\text{SO}_2$  净化剂等助剂。

## 第七节 多产低分子烯烃的催化裂化新工艺

### 一、催化裂解

催化裂解,又称深度催化裂化(Deep catalytic cracking,简称 DCC),是我国石油化工科学研究院开发的一种新工艺,它是以重质馏分油为原料,采用特制的催化裂解催化剂,生产以丙烯、丁烯为主及乙烯为副的气体烯烃的技术。

催化裂解工艺与蒸汽裂解工艺的主要不同,在于它是在催化剂作用下用重质原料油和催化剂,在较低反应温度下生产以丙烯为主的气体烯烃。它与催化裂化的主要区别在于使用的催化剂和操作条件不同,以及以气体产物为主。

催化裂解工艺的原则流程和操作参数与催化裂化类似,其适宜的操作条件为高反应温度、低空间速度、较低的压力和注入较多的蒸汽。其反应系统由提升管及流化床层两部分构成。在提升管内的平均温度达  $600^\circ\text{C}$ ,流化床层温度约为  $550^\circ\text{C}$ ,空间速度约为  $2.5\text{h}^{-1}$ 。其产物分布及气体组成见表 9-7-1。由表可见,反应所得裂解气的产率可达 50%。气体中烯烃含量占 75% 左右,其中尤以丙烯的浓度最高,约为 40%,丁烯的浓度约为 30%,乙烯的浓度约为 10%。换言之,通过催化裂解,从原料油可以得到约 20% 的丙烯,15% 的丁烯和 5% 的乙烯。丁烯中异丁烯占 40% 左右。

表 9-7-1 催化裂解反应条件、产物分布及气体组成

项 目	原 料 A	原 料 B
原料油性质		
相对密度, $d_{40}^{20}$	0.8946	0.8910
残炭, m%	1.18	0.39
操作参数		
提升管平均温度, $^\circ\text{C}$	606	608
反应床层温度, $^\circ\text{C}$	546	548
注水量(占进料), m%	25.2	24.7
空速, $\text{h}^{-1}$	2.4	2.5
产物分布, m%		
气 体	50.6	50.6
汽 油	22.7	21.4
轻柴油	16.1	19.2

续表 9-7-1

项 目	原料 A	原料 B
焦 炭	10.6	7.3
气体组成, m%		
氢 气	0.5	0.6
甲 烷	7.0	6.7
乙 烷	4.3	4.2
乙 烯	8.8	9.9
丙 烷	6.6	6.5
丙 烯	37.6	38.6
正丁烷	1.8	4.9
异丁烷	4.5	3.7
1-丁烯	5.3	5.0
异丁烯	12.1	12.0
反-2-丁烯	6.6	6.1
顺-2-丁烯	5.0	4.8

除气体产物外,催化裂解同时还产出约 40% 的液体产物,其中汽油约占 50~60%。从表 9-7-2 中所列液体产物的性质及表 9-7-3 中汽油的芳烃含量及组成可以看出,汽油中芳烃含量约占一半,所以其辛烷值较高(RON 接近 100);其溴值较高,表明烯烃含量较多,并含有二烯烃,所以其安定性差、诱导期短。轻柴油中芳烃含量也很高,总芳烃达 70%,其中萘系芳烃占 28%,烷基苯占 12%,所以十六烷值很低,只有 20 左右。

表 9-7-2 催化裂解液体产物的性质

项 目	汽油馏分	轻柴油馏分
相对密度, $d_{4}^{20}$	0.7781	0.9431
10% 残炭, m%	—	0.80
苯胺点, $^{\circ}\text{C}$	—	< 2.0
溴值, gBr/100g	94.5	11.0
实际胶质, mg/100mL	31	278
诱导期, min	245	—
辛烷值		
MON	87	—
RON	99	—
十六烷值	—	20

表 9-7-3 催化裂解汽油中芳烃含量

芳 烃	含 量, m%
苯	1.0
甲 苯	9.0
乙 苯	2.2
间、对二甲苯	13.8
邻二甲苯	4.7
间、对甲乙苯	5.3
邻甲乙苯	1.4
1,3,5-三甲苯	2.3
1,2,4-三甲苯	9.6
$\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 芳烃	30.7
$\text{C}_9 \sim \text{C}_{10}$ 芳烃	49.3

总起来看,催化裂解反应是以在固体酸催化剂上的正碳离子裂化反应为主,同时伴随部分热裂解反应。所用的催化剂的氢转移能力相对较弱。

同是以生产气体烯烃为目的,催化裂解可以用较重的原料油(减压馏分),反应温度相对较低,气体产物中以丙烯、丁烯为主;蒸汽裂解则宜用较轻的原料,反应温度相对较高,气体产物

中以乙烯为主。催化裂解所得大量的丙烯,可制取聚丙烯,或合成丙烯腈进而得到聚丙烯腈合成纤维(腈纶)等石油化工产品;所得丁烯可作为合成高辛烷值组分的原料。

## 二、多产液化气和汽油的催化裂化

多产液化气和汽油的催化裂化(Maximum LPG plus Gasoline,简称 MGG)也是石油化工科学研究院近期开发成功的一种新工艺。此工艺以常压渣油或蜡油掺减压渣油等重质油为原料,使用特定的裂化催化剂,在反应温度为 490~540℃、反应压力为 0.15~0.35MPa 条件下,通过提升管或床层反应器,最大量生产富含丙烯和丁烯的液化气以及汽油,该汽油具有较高的辛烷值和良好的安定性。其液化气产率为 25~35%,汽油产率为 40~55%。此过程所产汽油的 RON 为 92~95,MON 为 80~84,诱导期为 500~1000min;柴油的质量和一般催化裂化的相近,其芳烃含量高达 70%左右,因此十六烷值很低,只有 20~30。

表 9-7-4 所列为以新疆和青海混合原油的蜡油掺减压渣油为原料时,此过程(MGG)与常规的催化裂化(FCC)产物分布的比较。由表可见,FCC 是以生产汽油为主的,而 MGG 则既能多产汽油又能多产液化气,所以是发展石油化工与生产高辛烷值汽油相结合的一条有效的新途径。

将表 9-7-5 与表 9-2-8 进行对比可以看出,MGG 裂化气的组成与 FCC 裂化气具有共同的特点,都是以  $C_3$ 、 $C_4$  为主,其中烯烃的含量也比较接近。

表 9-7-4 MGG 工艺和 FCC 工艺的比较

工 艺 名 称	MGG	FCC	FCC 加辛烷值助剂
原 料	蜡 油 掺 21.7%减压渣油	蜡 油 掺 20.6%减压渣油	蜡油 掺 23.3%减压渣油
催化剂	RMG	REY 型	Y 型+助辛剂
反应温度,℃	534	510~515	514
产物分布,m%			
干 气	4.84	4.03	4.82
液化气	25.09	10.53	14.87
汽 油	48.89	47.74	47.74
柴 油	12.36	27.00	26.79
重 油	0.00	3.40	0.00
焦 炭	8.20	6.75	5.62
转化率,m%	87.64	69.60	72.61
丙烯产率,m%	8.79	3.07	4.50
丁烯产率,m%	7.08	—	—
(液化气+汽油)产率,m%	73.98	58.27	62.21
汽油性质			
RON	91.6/93.5	~88	~89
诱导期,min	675	350~500	350~500

表 9-7-5 MGG 裂化气的组成

裂化气组成	含量, m%	裂化气组成	含量, m%
H <sub>2</sub>	0.13	1-C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5.07
C <sub>1</sub> <sup>0</sup>	4.19	i-C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5.56
C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	3.41	反-2-C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.32
C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.68	顺-2-C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5.69
C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	7.50	C <sub>3</sub> <sup>-</sup> /ΣC <sub>4</sub>	0.79
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	28.59	C <sub>4</sub> <sup>-</sup> /ΣC <sub>4</sub>	0.46
n-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	5.43	i-C <sub>4</sub> <sup>-</sup> /ΣC <sub>4</sub>	0.24
i-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	21.95		

\* 原料及反应条件与表 9-7-4 的相同。

### 主要参考文献

- 侯祥麟主编, 中国炼油技术, 中国石化出版社, 1991。
- 林世雄主编, 石油炼制工程(第二版), 石油工业出版社, 1988。
- 李淑培主编, 石油加工工艺学, 中国石化出版社, 1992。
- 王光坝、林世雄、杨光华, Handbook of Heat and Mass Transfer, (Edited by N. P. Cheremisinoff), Chapt. 2, Gulf Publishing Co., 1989。
- 顾伯鐸、吴震霄, 工业催化过程导论, 高等教育出版社, 1990。
- 李荣生、甄开吉、王国甲编著, 催化作用基础(第二版), 科学出版社, 1990。
- 刘希尧等编著, 工业催化剂分析测试表征, 烃加工出版社, 1990。
- 马加利尔, P. 3., 石油化学加工过程理论基础, 徐亦方等译, 石油工业出版社, 1982。
- 哈特日耶夫, C. H. 等著, 石油馏分的分子筛催化裂化, 赵鸿章等译, 烃加工出版社, 1986。
- 闵恩泽, 石油炼制, (3), 1(1992)。
- 陈祖庇, 催化裂化, (5), 1(1990)。
- 霍永清、王亚民、汪燮卿、陈祖庇等, 石油炼制, 24(5), 41(1993)。
- 何鸣元、谭经品, 石油炼制, 24(6), 41(1993)。
- 关景杰、虞至庆等, 石油学报(石油加工), 4(3), 43(1988)。
- 刘文景、杨翠定、陆婉珍, 炼油设计, (1), 36(1990)。
- 张凤美、陶龙骧、郑禄彬, 催化裂化, (6), 24(1988)。
- 赵伟凡、史瑞生、许学旺, 石油炼制, (7), 1(1984)。
- 彭 朴、陆婉珍, 石油炼制, (10), 33(1982)。
- 石油化工科学研究院等, 石油炼制, (9), 1(1991)。
- 夏文涛、董松琦、黄志渊, 石油炼制, (11), 39(1983)。
- 增田立男、绪方政光, (日)石油学会志, 26(1), 19(1983)。
- Brooks, B. T., et al., The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons. Reinhold Publishing Corp., New York, 1955。
- Hobson, G. D., Modern Petroleum Technology, 5th ed., John Wiley and Sons, Chichester, 1984。
- Gates, B. C., Katzer, J. R. and Schuit, G. C. A., Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill Book



Co. ,1979.

25. Corma, A. and Wojciechowski, B. W. ,Catal. Rev. - Sci. Eng. ,27(1),29(1985).
26. Krishna, A. S. ,Hsieh, C. R. et al. ,Hydrocarbon Processesing ,70(11),59(1991).
27. Scherzer, J. and McArthur, D. P. ,Ind. Eng. Chem. Res. ,27,1571(1988).

# 第十章 催化重整

## 第一节 概 述

所谓重整是指烃类分子经过反应重新组成新的结构。催化重整(Catalytic reforming)是在催化剂作用下从石油轻馏分生产高辛烷值汽油组分或芳香烃的工艺过程,所副产的氢气是加氢装置用氢的重要来源。所以,此过程无论是在炼油工业中或是在有机化工工业中都占有重要的地位。

催化重整过程始于本世纪 40 年代。最早使用的催化剂是氧化钼或氧化铬,反应在高温低压下进行,该催化剂活性不高、积炭很快,反应进行 4~8h 后即需再生,很不理想。至 1949 年出现了以贵金属铂为催化剂的铂重整(Platforming)工艺,由于积炭速率大大降低,使其操作周期可延长至半年到一年。尔后,自 70 年代起又相继采用了含铂的双金属和多金属催化剂,其活性和稳定性都有进一步的提高,这样便使催化重整工艺日臻成熟和完善。

催化重整所用原料的馏分范围视过程的目的而异。如欲生产高辛烷值汽油,一般用 80~180℃ 馏分为原料,如欲生产芳烃(主要是苯、甲苯、二甲苯,这三者英文简称为 BTX,同时还有乙苯等),则宜用 60~145℃ 馏分。为避免铂催化剂中毒,催化重整的原料需经过加氢等预处理过程,以除去其中所含的杂质。

由于重整是吸热反应,所以在反应过程中温度逐渐下降。为此,重整反应器是由 3~4 个串联起来的,在每两个反应器之间通过加热炉加热,以补偿反应所吸收的热量,维持适宜的反应温度。催化重整催化剂在反应过程中会因积炭而逐渐失活,经再生后可恢复活性。根据催化剂再生方式不同可分为半再生重整和连续再生重整。目前大多数催化重整装置属于半再生式固定床的,就是指运行一段时间(半年至一年)后,将装置停下来进行催化剂再生,即反应和再生是间断进行的。而连续再生则是指在装置运行期间,反应和再生是同时进行的。

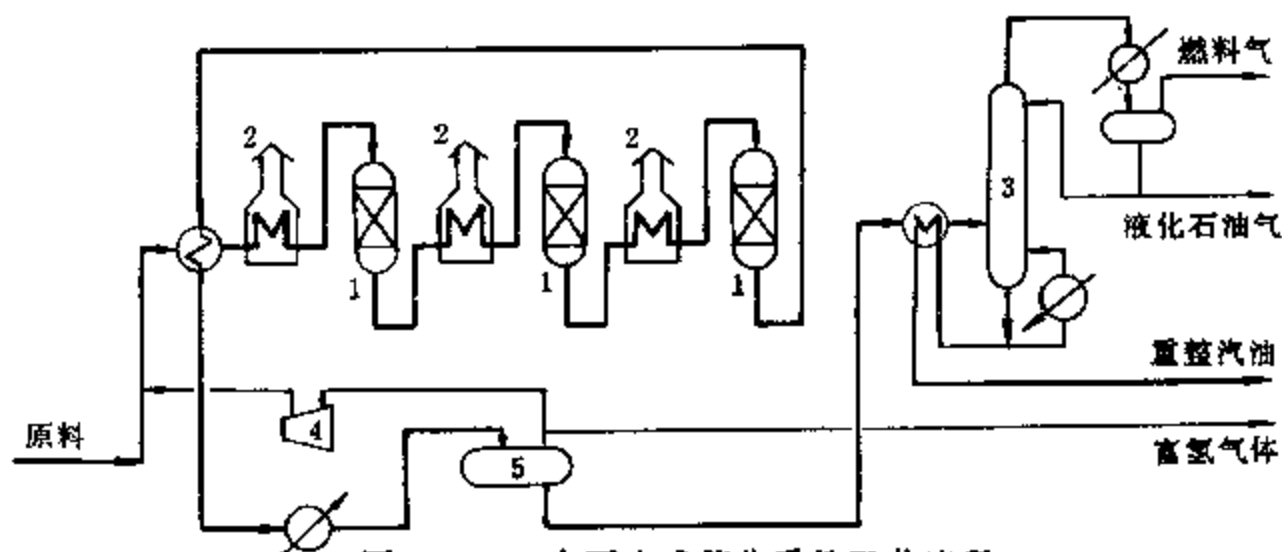


图 10-1-1 半再生式催化重整工艺流程

1—反应器;2—加热炉;3—稳定塔;4—压缩机;5—分离器

图 10-1-1 所示为半再生式催化重整工艺流程,其中的反应器是固定床。连续再生催化重整目前主要有两种形式,一种是由美国环球油品公司(UOP)开发的,另一种是由法国石油研

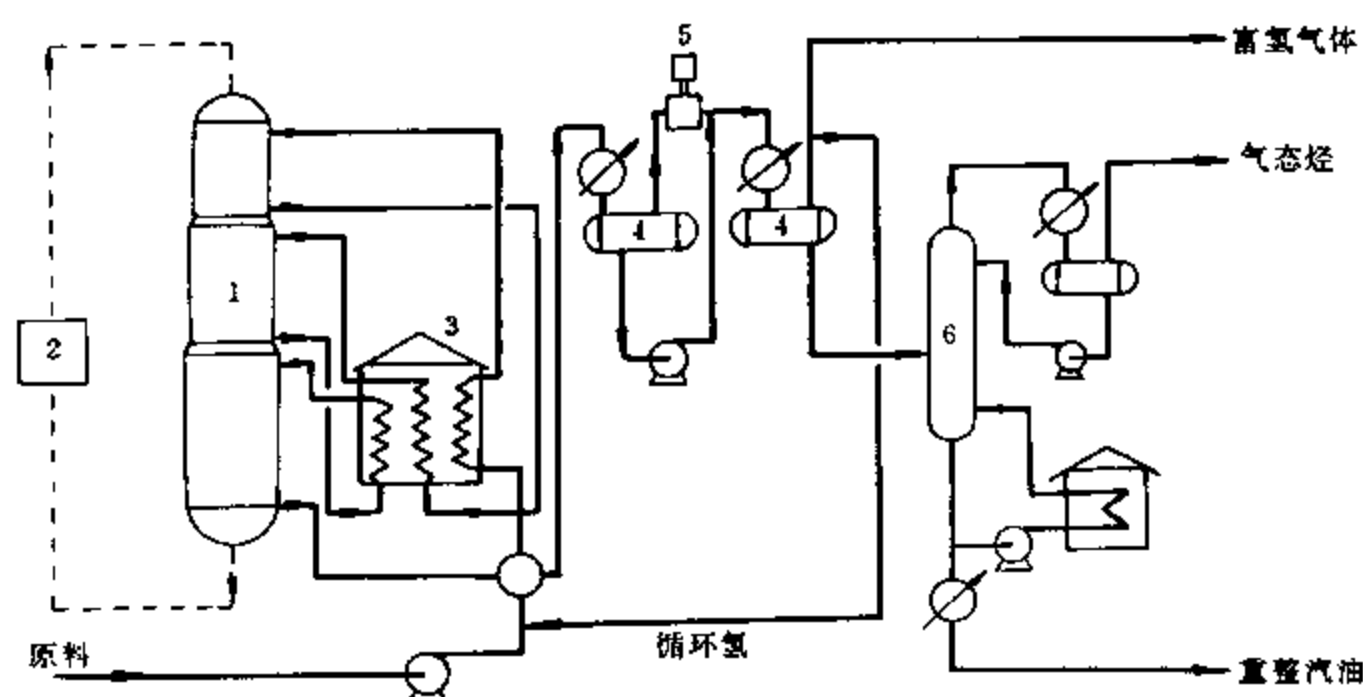


图 10-1-2 连续催化重整原理流程(UOP 型)

1—移动床反应器;2—催化剂连续再生系统;3—加热炉;

4—分离器;5—压缩机;6—稳定塔

究院(IFP)开发的。图 10-1-2 为 UOP 开发的连续催化重整工艺的原理流程。此工艺的特点是催化重整反应以及催化剂的再生都是在移动床中进行,催化剂是靠重力向下移动的。连续催化重整工艺由于连续进行催化剂再生,能使系统中催化剂的活性始终处于稳定的高水平,并可延长操作周期,提高生产效率。

经预处理的原料进入装置后,与循环氢混合并加热至  $490\sim 525^{\circ}\text{C}$ ,在  $1\sim 2\text{MPa}$  压力下进入反应器进行反应。离开反应器的物料进入分离器,分离出含氢为  $75\sim 90\text{v}\%$  的气体,以供循环使用。所得液体为含  $30\sim 70\%$  芳烃的重整汽油,它的 RON 达 90 以上,可作为高辛烷值汽油组分;也可送往芳烃抽提装置,用二乙二醇醚、三乙二醇醚、二甲基亚砷或环丁砷为溶剂抽出其中的芳烃,经过精馏便可得到苯、甲苯、二甲苯等有机化工原料。

表 10-1-1 所列为以大庆原油轻油为原料,以  $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂进行催化重整的典型数据。表 10-1-2 为催化重整气体的典型组成。

表 10-1-1 大庆原油轻油催化重整典型数据(催化剂:  $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )

第一反应器入口温度/温降, $^{\circ}\text{C}$	500/50.3	稳定汽油收率, m%	85.5
第二反应器入口温度/温降, $^{\circ}\text{C}$	500/44.2	芳烃产率, m%	54.9
第三反应器入口温度/温降, $^{\circ}\text{C}$	500/19.9	苯	6.8
第四反应器入口温度/温降, $^{\circ}\text{C}$	500/7.1	甲苯	21.9
平均床层温度, $^{\circ}\text{C}$	490	$\text{C}_8$ 芳烃	19.8
反应压力, MPa	1.78	重芳烃	6.4
空间速度, $\text{h}^{-1}$	2.04	纯氢产率, m%	2.43
氢油摩尔比	7.3	循环氢纯度, v%	85

表 10-1-2 催化重整气体的典型组成

气体产率及组成	重 整 原 料	
	大庆原油轻油	胜利原油轻油
重整气产率, m%	8.63	9.40
重整气组成, v%		
H <sub>2</sub>	83.62	82.00
CH <sub>4</sub>	8.55	7.60
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.76	4.74
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.37	3.51
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.48	0.97
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.68	1.25
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.54	1.03

## 第二节 催化重整的化学反应

催化重整的化学反应主要有环烷烃脱氢、异构化、烷烃脱氢环化等。这些反应大多是可逆的,因此,对于催化重整不仅要从反应动力学角度,同时也要从热力学角度对其化学平衡及热效应等方面进行考察,从而选择适宜的反应条件。

### 一、六员环烷烃脱氢反应

六员环烷烃脱氢是催化重整中最重要的生成芳香烃的反应。从表 10-2-1 可以看出,此类反应是强吸热的,其  $\Delta H_{298}^{\circ}$  在 210~220kJ/mol 之间。此反应的  $-\Delta G_{298}^{\circ}$  及平衡常数都很大,其中带侧链的六员环烷烃脱氢的则更大些。从热力学角度很容易判断,对于此类反应,较高的温度及较低的压力对反应是有利的。这一点从图 10-2-1 及图 10-2-2 可以很清楚地看出。当温度在 450℃ 以上、压力在 2.0MPa 以下时,六员环烷烃几乎可以全部转化为芳烃。

六员环烷烃脱氢反应可使产物的辛烷值较原料的有很大增长,以甲基环己烷为例,它脱氢转化为甲苯后使 RON 提高约 46 个单位。再者,此反应的反应速率极大,所以很容易达到平衡。由表 10-2-2 可见,带有侧链的六员环烷烃的脱氢反应速率比环己烷的更大些。

表 10-2-1 六员环烷烃脱氢反应的热力学参数(700K)

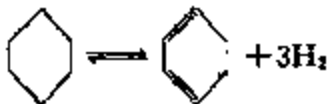
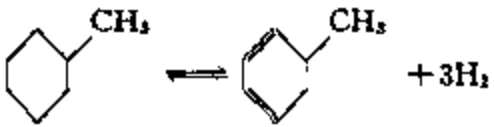
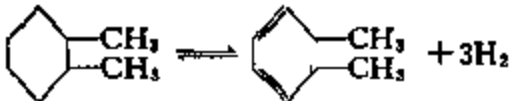
反应	$\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	$-\Delta G_{298}^{\circ}$ ,kJ/mol	$K_p$
 + 3H <sub>2</sub>	220	-57.0	$1.81 \times 10^4$
 + 3H <sub>2</sub>	216	-60.7	$3.39 \times 10^4$
 + 3H <sub>2</sub>	213	-70.3	$1.77 \times 10^5$

表 10-2-2 C<sub>6</sub>~C<sub>7</sub> 六员环烷烃脱氢反应的相对反应速率(催化剂:Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,条件:450℃,1MPa)

反应物	相对反应速率	反应物	相对反应速率
环己烷	0.9	1,2-二甲基环己烷	1.60
甲基环己烷	1.0	1,3-二甲基环己烷	1.35
乙基环己烷	1.43	1,4-二甲基环己烷	1.53

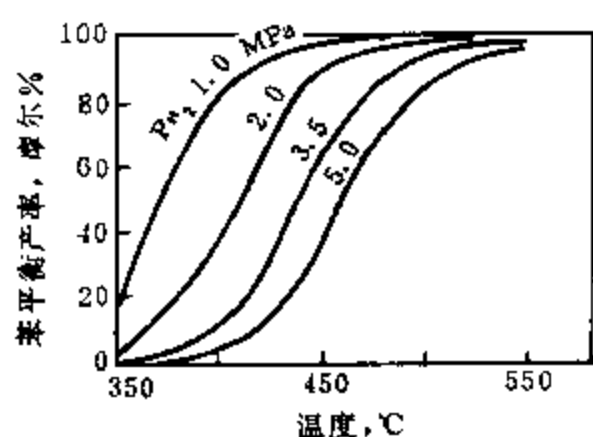


图 10-2-1 温度及氢分压对环己烷转化为苯的平衡产率的影响

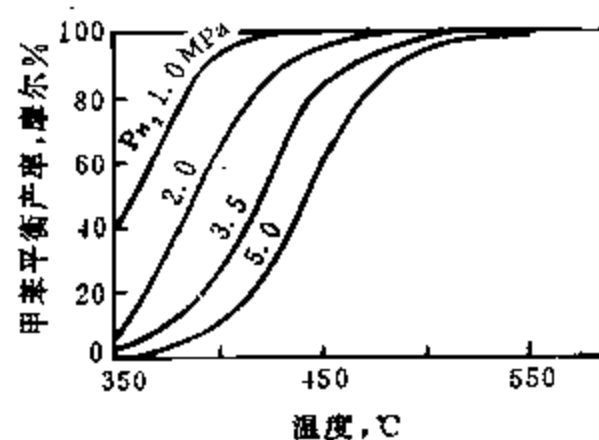


图 10-2-2 温度及氢分压对甲基环己烷转化为甲苯的平衡产率的影响

## 二、异构化反应

催化重整过程中,环烷烃和烷烃都会发生异构化反应。异构化反应是热效应很小的可逆反应,压力对异构化反应无影响。异构化反应的速率一般较六员环烷烃脱氢反应的要小得多。

### 1. 环烷烃的异构化反应

在催化重整的条件下,分子中碳原子数 $\geq 6$ 的五员环烷烃可以异构化为六员环烷烃,而六员环烷烃便可进一步脱氢为芳香烃。第一章中已述及,石油轻馏分中的环烷烃往往有相当大的部分是五员环烷烃。例如,大庆原油 60~130℃直馏馏分的 C<sub>6</sub> 和 C<sub>7</sub> 环烷烃中五员环烷烃分别占 41%和 25%,在胜利原油相应馏分中则此比例更大,分别达 54%和 35%左右。这些五员环烷烃不经过异构化是无法转化为芳烃的,因此环烷烃的异构化反应在催化重整过程中也是十分重要的。

由表 10-2-3 可见,由五员环烷烃异构化为六员环烷烃的反应是轻度放热的,同时随着反应温度的升高其平衡常数显著减小。

表 10-2-3 环烷烃异构化反应热力学参数

反应	300K		500K		700K	
	$\Delta H_m^\circ$ kJ/mol	$K_p$	$\Delta H_m^\circ$ kJ/mol	$K_p$	$\Delta H_m^\circ$ kJ/mol	$K_p$
甲基环戊烷 $\rightleftharpoons$ 环己烷	-16.4	5.0	-16.6	0.33	-15.4	0.11
乙基环戊烷 $\rightleftharpoons$ 甲基环己烷	-27.1	1000	-26.8	12.5	-24.5	2.0

### 2. 正构烷烃的异构化

正构烷烃的异构化反应也是轻度放热的可逆反应,其热力学参数如表 10-2-4 所示。此反应的平衡常数也随温度的升高而逐渐减小。

正构烷烃的异构化反应本身能使产物的辛烷值有很大的提高,同时,异构烷烃又比正构烷烃更容易脱氢环化生成芳烃,这些对于提高催化重整产物的质量都是有利的。

表 10-2-4 正构烷烃异构化反应的热力学参数

反 应	300K		500K		700K	
	$\Delta_r H_m^\ominus$ kJ/mol	$K_p$	$\Delta_r H_m^\ominus$ kJ/mol	$K_p$	$\Delta_r H_m^\ominus$ kJ/mol	$K_p$
正己烷 $\rightleftharpoons$ 2-甲基戊烷	-7.1	6.7	-6.6	2.2	-6.1	1.4
正庚烷 $\rightleftharpoons$ 2-甲基己烷	-7.2	6.8	-7.2	2.2	-7.1	1.3
正辛烷 $\rightleftharpoons$ 2-甲基庚烷	-7.1	4.2	-7.0	1.4	-7.0	0.8

### 三、烷烃脱氢环化反应

分子中含有 6 碳以上直链的烷烃均有可能脱氢环化为芳香烃。此反应为强吸热的,其热效应比六员环烷烃脱氢反应的还要大,约为 250kJ/mol 左右。表 10-2-5 所示为不同温度下  $C_6 \sim C_9$  正构烷烃脱氢环化为相应芳香烃的平衡常数。由表可见,在较高温度下烷烃脱氢环化反应的平衡转化率是比较高的。此外,由于反应产物的分子数是反应物的 5 倍,显然,加大压力对烷烃脱氢环化反应是不利的。图 10-2-3、10-2-4 表明温度与氢分压对  $C_6$ 、 $C_7$  正构烷烃转化为相应芳香烃的平衡产率的影响。

表 10-2-5  $C_6 \sim C_9$  正构烷烃脱氢环化为芳香烃反应的平衡常数

反 应	平衡常数, $K_p$		
	400K	600K	800K
$n-C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_6 + 4H_2$	$3.82 \times 10^{-13}$	0.67	$3.68 \times 10^5$
$n-C_7H_{16} \rightleftharpoons C_6H_5CH_3 + 4H_2$	$6.54 \times 10^{-10}$	31.77	$9.03 \times 10^6$
$n-C_8H_{18} \rightleftharpoons C_6H_4C_2H_5 + 4H_2$	$7.18 \times 10^{-10}$	39.54	$1.17 \times 10^7$
$n-C_9H_{20} \rightleftharpoons C_6H_3C_3H_7 + 4H_2$	$1.42 \times 10^{-9}$	65.02	$1.81 \times 10^7$

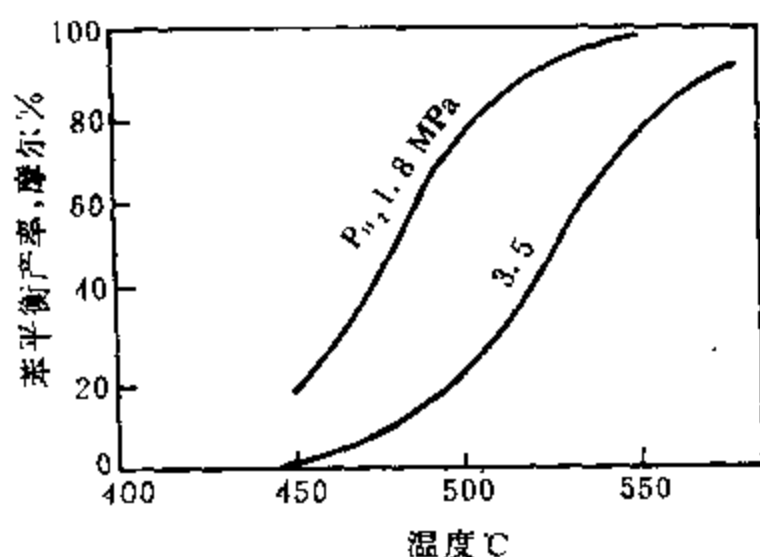


图 10-2-3 温度及氢分压对正己烷转化为苯的平衡产率的影响

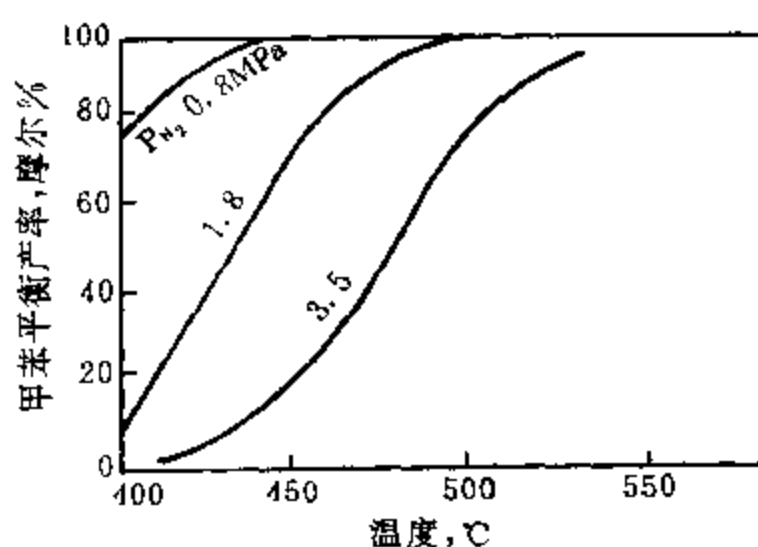


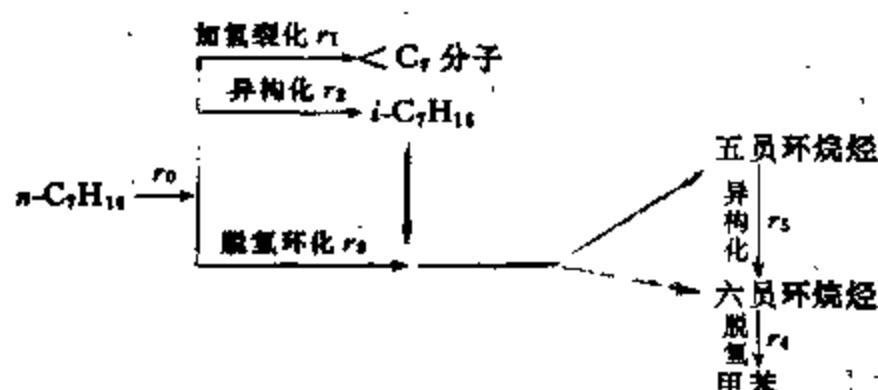
图 10-2-4 温度及氢分压对正庚烷转化为甲苯的平衡产率的影响

从热力学角度讲,烷烃在重整反应条件下的脱氢环化反应平衡转化率是比较高的,但是,如表 10-2-6 所示,其实际的转化率是较低的。这就需要从动力学的角度来进行分析。

表 10-2-6 正庚烷脱氢环化为甲苯的平衡产率和实际产率(催化剂:Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 温度:497℃)

反应压力, MPa	1.46	2.48	3.50
甲苯的平衡产率, mol%	>90	~60	~30
甲苯的实际产率, mol%	~40	~25	~17

以正庚烷为例,它在铂催化剂上的反应历程可表示如下:



有人在 497℃、1.46MPa 条件下测得上列 5 个反应的起始反应速率,其数值列于表 10-2-7。由表可见,正庚烷脱氢环化的反应速率( $r_3$ )很小,比六元环烷烃的脱氢反应速率( $r_4$ )要小得多,两者相差达一个数量级。再者,烷烃分子中的碳链越长则其脱氢环化反应的速率越大,在相同条件下,正庚烷的脱氢环化反应速率约比正己烷的大 3 倍。

由于正构烷烃的辛烷值很低,所以,烷烃脱氢环化成芳烃也是一个能使重整产物的辛烷值有较大提高的反应。

表 10-2-7 正庚烷转化的各起始反应速率 [mol/(g 催化剂·h)]  
(催化剂:Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 条件:497℃, 1.46MPa)

$r_0$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$
0.24	0.05	0.13	0.06	0.95	0.13

#### 四、氢解及加氢裂化反应

在催化重整过程中,烷烃、环烷烃及带侧链的芳香烃都可能发生氢解(Hydrogenolysis)及加氢裂化(Hydrocracking)反应,C—C 链断裂而形成分子量更小的烃类产物。

氢解与加氢裂化两者的区别在于:氢解反应是被重整催化剂的金属中心所催化的,而加氢裂化反应则是按正碳离子历程在其酸性中心上进行的。这两类反应的差别,可以从表 10-2-8

表 10-2-8 C<sub>4</sub> 异构物氢解及加氢裂化反应产物的组成(mol%)  
(催化剂:Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

产 物	氢解反应(285℃)				加氢裂化反应(420℃)			
	正己烷	2-甲基 正戊烷	3-甲基 正戊烷	2,3-二 甲基丁烷	正己烷	2-甲基 正戊烷	3-甲基 正戊烷	2,3-二 甲基丁烷
甲 烷	18.8	31.2	35.9	43.3	7	6	9	7
乙 烷	16.9	12.2	10.3	—	28	28	36	2
丙 烷	30.6	13.4	—	11.7	35	30	11	82
正丁烷	15.5	—	9.1	—	21	—	23	—
异丁烷	—	11.4	—	—	6	28	13	2
正戊烷	18.2	16.1	9.1	—	3	6	5	1
异戊烷	—	15.7	35.6	45.0	—	2	3	6

中在同一种催化剂( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )上它们各自的反应产物差异看出。表中,氢解反应产物的数据是在  $285^\circ\text{C}$  得到的,在此温度下催化剂酸性中心的活性还很小;而加氢裂化反应产物的数据则是在  $420^\circ\text{C}$  得到的,并且,已将催化剂进行了预硫化以抑制其金属中心的氢解活性。由表 10-2-8 还可以看出,在氢解时,分子中任何一个 C—C 键都有可能断裂,对于异构烷烃而言,其产物中甲烷显著较多。而加氢裂化则有一定的选择性,产物中甲烷很少,2,3-二甲基丁烷的加氢裂化产物主要是丙烷。

氢解及加氢裂化是中等程度的放热反应,其热效应大约为  $-50\text{kJ/mol}$ 。由于其平衡常数很大,所以可看成是不可逆反应。在催化重整过程中,此类反应会导致液体产物收率的下降,并徒然消耗氢气,因而是属于不希望发生的副反应。由表 10-2-7 可见,加氢裂化的反应速率( $r_1$ )是比较小的。但是,在催化重整装置的开工初期,催化剂的活性较高,往往较易发生氢解及加氢裂化反应。

## 五、积炭反应

催化重整反应过程中,烃类深度脱氢会生成烯烃、二烯烃及稠环芳烃,它们会牢固地吸附于催化剂表面,进一步脱氢缩合为焦炭,使催化剂失活。表 10-2-9 所列为各种单体烃在重整催

表 10-2-9 各种单体烃在  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  重整催化剂上的积炭情况  
(温度:  $515^\circ\text{C}$ ; 压力:  $1\text{MPa}$ ; 空间速度:  $6\text{h}^{-1}$ ; 反应时间:  $20\text{h}$ )

烃 类	催化剂上积炭, m%	烃 类	催化剂上积炭, m%
正构烷烃		芳香烃	
正戊烷	0.79	苯	0.51
正己烷	0.44	甲苯	0.64
正庚烷	0.25	乙苯	1.38
正辛烷	0.61	间-二甲苯	1.00
正癸烷	1.29	邻-二甲苯	1.82
环烷烃		正丙基苯	4.92
环戊烷	3.94	异丙基苯	3.17
甲基环戊烷	3.09		
环己烷	0.34		
甲基环己烷	0.29		

化剂上的积炭情况。由表可见,除丙基苯外,五员环烷烃也是一类很容易生成积炭的物质,一般认为环戊烷及其脱氢产物环戊烯、环戊二烯是重要的积炭的前身物。在生产中,必须选用适宜的操作条件,以抑制积炭反应,延长催化剂的使用时间。

上述 5 类反应中,六员环烷烃脱氢及烷烃的脱氢环化这两类反应均直接生成芳烃,使产物的辛烷值显著提高。再者,无论是环烷烃或是烷烃的异构化也都是有利的反应,因为前者可使五员环烷烃异构化为六员环烷烃进而脱氢为芳烃,而后者的产物异构烷烃不仅本身辛烷值较高,并且也更容易脱氢环化为芳烃。因此,这前 3 类反应是催化重整的基本反应。此外,氢解及加氢裂化是应加以控制的副反应,而积炭反应则更是有害的。

从反应速率看,这些反应有明显差别,表 10-2-10 所列为它们的相对反应速率。由表可见,其中六员环烷烃脱氢的反应速率最大,烷烃和环烷烃异构化的反应速率则比前者几乎小一个数量级,而烷烃的脱氢环化和加氢裂化的则更小。



表 10-2-10 催化重整各类反应的相对反应速率

反 应	相对反应速率	
	C <sub>4</sub>	C <sub>7</sub>
六员环烷烃脱氢	100	120
烷烃及环烷烃异构化	10	13
烷烃加氢裂化	3	4
烷烃脱氢环化	1	4

综上所述,可以看出六员环烷烃的脱氢是催化重整中最基本的反应,它的平衡常数最大,反应速率最大;五员环烷烃异构成六员环烷烃的平衡常数虽然很小,反应速率也较小,但由于六员环烷烃一旦形成很容易脱氢为芳烃,所以仍可达到相当高的转化率;烷烃脱氢环化反应的平衡常数虽然很大,但其反应速率很小,因此其实际转化率并不很高。

就反应的热效应而言,六员环烷烃脱氢及烷烃脱氢环化都是强吸热反应,异构化是轻度放热反应,加氢裂化是中等程度放热反应。总起来看,催化重整是强吸热反应。

### 第三节 催化重整催化剂

#### 一、催化重整催化剂的双功能特性

如前所述,催化重整的反应中最基本的是脱氢反应和异构化反应,烷烃的脱氢环化也可以看成是这两者的结合。这两类反应的历程及所需的催化活性物质是不同的:加氢-脱氢反应需用金属催化剂,而按照正碳离子历程进行的异构化反应则需用酸性催化剂。这就要求催化重整催化剂必须同时具备这两种功能,既有脱氢的金属活性中心又有异构化的酸性活性中心,即所谓的双功能。

如以甲基环戊烷转化为苯的反应为例,即可看出催化重整的催化剂必须是双功能的,其反应历程大致如下:

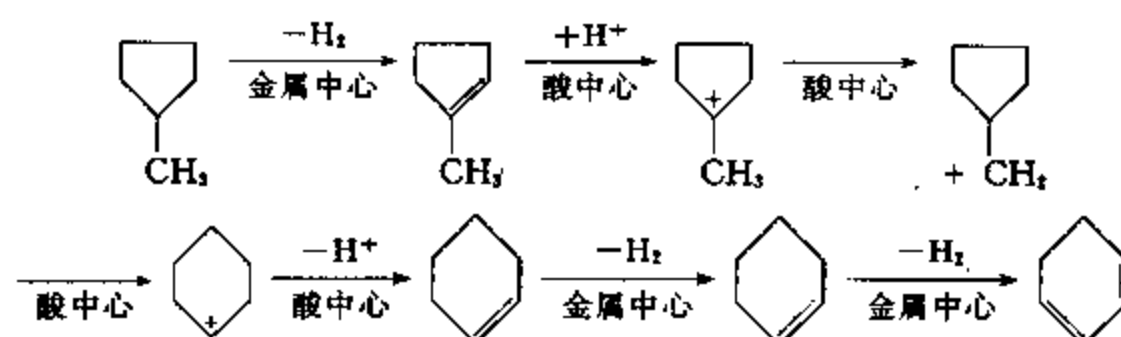


图 10-3-1 所示为催化重整过程中 C<sub>4</sub> 烃类在金属中心及酸性中心上进行转化的情况,形象地描述了这两种功能之间的有机联系。图中纵向的反应是在金属中心上进行的加氢-脱氢反应,横向的反应则是在酸性中心上进行的异构化反应。

就催化重整催化剂而言,其加氢-脱氢功能是由以铂为主的金属组分所提供,而其酸性功能则是由用卤素改性的氧化铝载体来提供的。目前,一般认为,在催化重整催化剂表面,金属和酸性这两类活性中心并不是单独存在互不联系,而是复合组成活性集团的。在活性集团中,金属中心和酸性中心的数目、活性以及它们的相对数目与相对活性基本上决定了它们所组成的活性集团的性质。

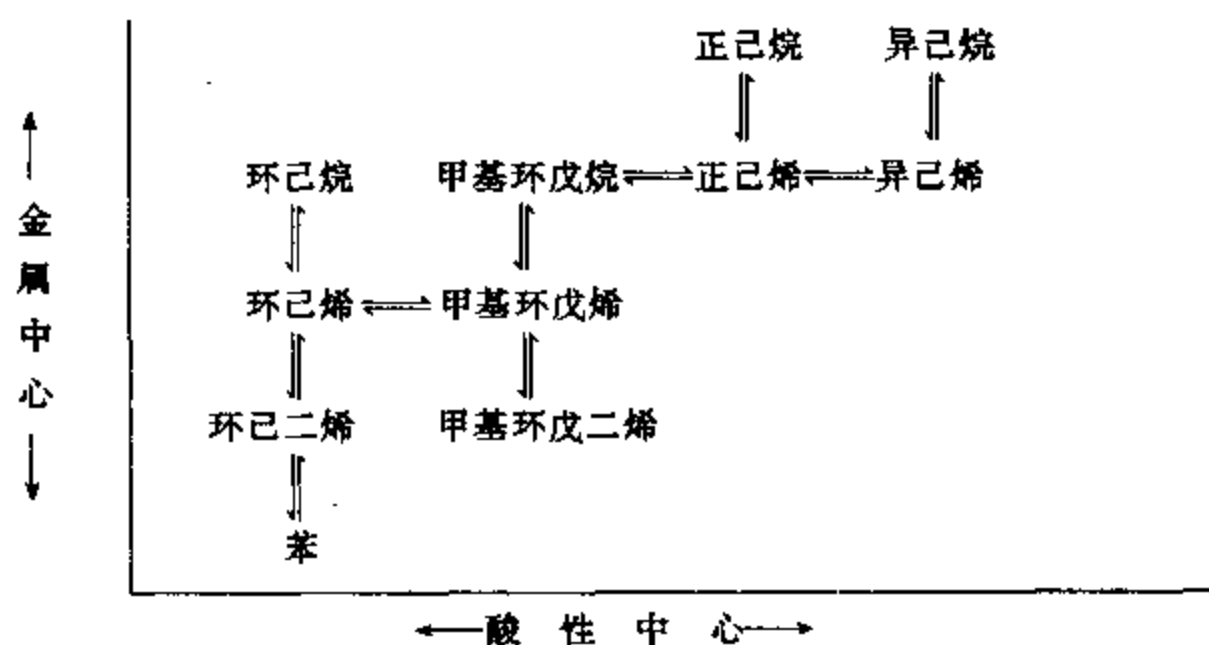


图 10-3-1 C<sub>6</sub> 烃类的催化重整反应网络

重整催化剂上金属中心与酸性中心的协调配合,是保证其催化性能充分发挥的重要因素。若金属功能过强,易于生成积炭,使催化剂失活,导致催化剂的稳定性下降;还会造成氢解反应严重,使液体收率下降、催化剂的选择性变差。若催化剂的酸性功能太强,会使烷烃或环烷烃的加氢裂化反应加剧,导致液体收率和转化为芳烃的选择性下降;同时,酸性功能过强的催化剂同样会因积炭加快而降低稳定性。

## 二、催化重整催化剂的组成

催化重整催化剂是属于负载型的,即由金属组分载于用卤素改性的氧化铝载体所构成,下面就金属组分、载体及卤素这三者加以叙述。

### 1. 金属组分

金属催化剂是多相催化剂的一大门类。过渡金属是有效的加氢-脱氢催化剂,其中尤以Ⅷ族金属应用最广。这类金属的共同特点是其 *d* 轨道中的电子数均不满 10,都含有一个或多个未成对的 *d* 电子,它们对氢均有较强的化学吸附能力,因而对加氢-脱氢反应具有较高的催化活性。

#### (1) 第一金属组分——铂

催化重整催化剂的品种虽然很多,但它们的主要金属组分无一例外地都是铂。由表 10-3-1 可见,在所列的各种活性组分中铂的活性最高,从资源的角度看,铱及铑也比铂少得多。

表 10-3-1 各种载在氧化铝上的活性组分的相对活性

活性组分	含量, m%	相对活性
铂	0.6	1
铱	0.6	0.7
铑	0.6	0.3
钯	0.6	0.15
氧化钨	14.5	0.1
氧化钼	27.2	0.01

#### ① 铂晶粒的分散度

铂在重整催化剂中是以晶体形态存在的,其晶胞是由 14 个铂原子组成的面心立方体。铂的晶粒越小,它与载体接触的界面越大,形成的活性集团就越多,其活性及稳定性相应也越高。

在载体上铂晶粒的大小可以用电子显微镜直接测得,也可用 X-射线衍射法求取。若用气体化学吸附法测定,铂的分散度可定义为:

$$\text{分散度} = \frac{\text{吸附的氢原子数}}{\text{总的 Pt 原子数}}$$

分散度为 1.0 意味着晶粒极小,每个铂原子都处于其表面上;分散度为 0.1 则意味着每 10 个铂原子中有 1 个出现在晶粒的表面上,此时的平均晶粒大小约为 10nm。一般要求铂晶粒的平均直径在 0.8nm 至 10nm 之间。

为了使铂高度分散地沉积到氧化铝载体上,通常采用氯铂酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )溶液浸渍法,或用  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  交换法,然后还需经过干燥、焙烧和还原等步骤。干燥温度一般选在 100~120℃。焙烧的目的是使浸渍上的金属盐类转化为相应的氧化物,如  $\text{PtO}_2$ ,以便使其还原为具有活性的金属组分。焙烧的温度不能过高,否则会使还原后铂的晶粒过大。

由表 10-3-2 可见,催化重整催化剂在氢气氛中经高温处理,其中铂的晶粒会逐渐聚结,随着铂晶粒的变大,比表面积的变小,正庚烷的总转化率逐渐下降,而脱氢环化的转化率更是显著降低,表明催化剂的活性和选择性都逐渐变差。

表 10-3-2 铂分散度对重整催化剂性能的影响  
(催化剂中含 Pt0.6%,反应条件:1.4MPa,500℃)

催化剂样品号	1	2	3	4	5	6
780℃ $\text{H}_2$ 处理时间, h	0	2	4	10	17	72
催化剂比表面, $\text{m}^2/\text{g}$	179	174	161	158	145	140
铂表面积, $\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂	1.397	1.213	0.413	0.193	0.089	0.031
铂晶粒平均直径, nm	1.0	1.2	3.3	7.3	15.8	45.2
正庚烷总转化率, mol%	97.0	96.5	95.4	93.0	91.2	76.6
脱氢环化转化率, mol%	37.4	32.8	26.8	21.6	17.7	12.4

## ② 催化剂中铂的含量

在一定范围内,重整催化剂的活性和稳定性随铂含量的增加而增强,这可从表 10-3-3 所示铂含量对正庚烷脱氢环化反应速率的影响中看出。

表 10-3-3 催化剂中铂含量对正庚烷脱氢环化反应速率的影响

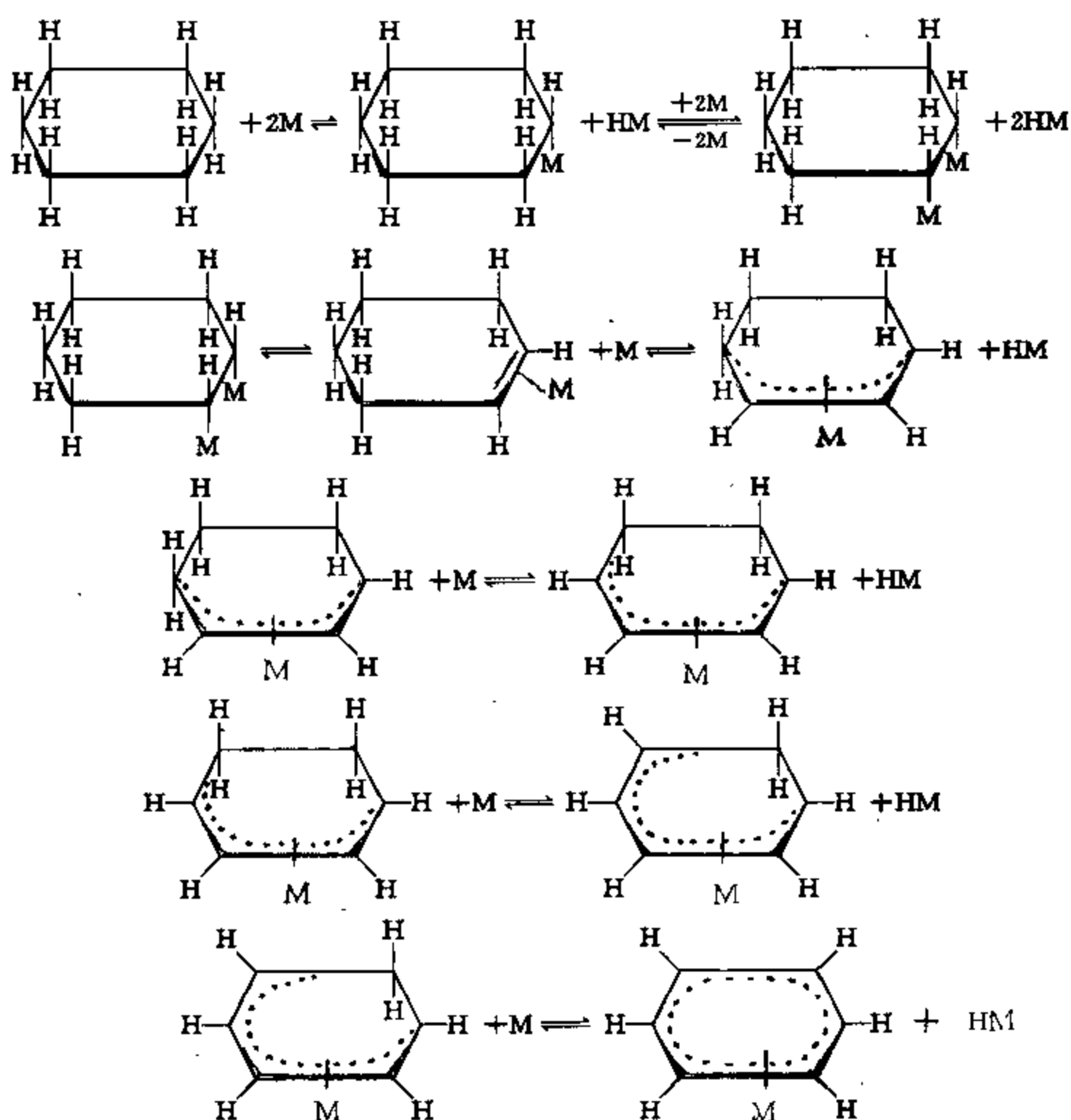
铂含量, m%		0	0.10	0.30	0.60
正庚烷脱氢环化	471℃	0	0.0022	0.0027	0.0045
反应速率	527℃	0	0.020	0.025	0.035

工业用单铂催化剂中含铂 0.3~0.7%,若含铂量太低会使催化剂容易失活,而含铂量太高,则徒然增加催化剂成本,并不能显著改善其性能。由于铂价格昂贵,所以趋向于尽量降低其含量。

## ③ 铂的催化脱氢机理

铂原子有一个未充满的  $5d^9$  亚层,其中的未成对电子极易与氢原子的  $1s^1$  电子配对,所以它对氢原子具有强烈的吸引力。

一般认为,环己烷在铂催化剂上的脱氢是快速、分步进行的,如:



式中的 M 代表金属活性中心。产物中存在少量的环己烯和环己二烯这个事实,可作为上述分步脱氢反应机理的佐证。

## (2) 第二金属组分——铈、锡、铱等

早期的催化重整催化剂只含有铂作为金属组分。为了进一步提高重整催化剂的活性和稳定性,使重整能在更苛刻的条件下进行,自 70 年代以来普遍采用所谓双金属重整,即在催化剂中除仍以铂为主要金属组分外,还加入第二金属组分。常用的第二金属组分为铈、锡、铱三种,形成铂铈、铂锡、铂铱三个系列的双金属重整催化剂,其中尤以前两种用得最多。对于加入第二金属组分的作用机理,有关学者的看法并不一致,还有待进一步的研究,此处仅作一般介绍。

### ① 铂铈系列

由图 10-3-2 可见,铂铈催化剂与铂催化剂的起始活性是很接近的,但因其积炭速度较慢,所以其稳定性显著较好。

虽然铂铈催化剂目前已在半再生式催化重整装置上普遍应用,但对于铈的作用机理迄今仍众说纷纭。有人认为铈与铂会形成合金或簇团,从而改变金属活性中心的性质,使积炭减少。也有人认为积炭反应常需要在多个相互邻近的铂原子所构成的多位中心上进行,而铈的引入会稀释这些多位中心,从而抑制了积炭反应。另有人认为在载体的作用下,铈并没有完全还原为金属态,部分以  $\text{Re}^{4+}$  存在,而  $\text{Re}^{4+}$  能促进积炭前身物的加氢,使积炭减少。

尚须指出,由于铼的氢解性能较强,引入后必须经过预硫化才能明显抑制氢解反应,使催化剂具有较好的芳构化选择性。

在铂铼系列重整催化剂中,Re/Pt 对其反应性能是有影响的。研究表明,随着 Re/Pt 的增大,甲基环戊烷的脱氢异构化反应被促进,而直链烷烃的脱氢环化反应受到抑制;同时使反应的积炭量降低,因而催化剂的稳定性得以改善,可大大延长运转周期。因此,现在工业上用的铂铼催化剂中的 Re/Pt 已从传统的 1/1 提高到(1.5~3.5)/1。但是,Re/Pt 高的催化剂对硫更为敏感,因此,要求更严格地控制重整原料油的硫含量,否则其活性和选择性的下降幅度会远大于 Re/Pt 低的催化剂的。再者,Re/Pt 的提高并不能改变催化剂上金属的抗烧结能力。

表 10-3-4 所列为正庚烷在不同 Re/Pt 催化剂上反应后的积炭量。由表可知,无论催化剂预硫化与否,反应后的积炭量均随 Re/Pt 的提高而降低。在 Re/Pt 相同的情况下,适量的硫引入催化剂后可抑制积炭的生成。

10-3-4 Re/Pt 与积炭量的关系(原料:正庚烷)

Re/Pt		0.00	0.82	1.42	1.81	2.30	2.70
积炭量 m%	未硫化	0.98	0.53	0.34	0.22	0.20	0.17
	预硫化	0.89	0.32	0.21	0.11	0.12	0.12

表 10-3-5 所列为两种 Re/Pt 不同的铂铼重整工业催化剂的性能,两者的初活性很接近,而经老化后 Re/Pt 低的 CB-6 催化剂的活性下降许多,而 Re/Pt 高的 CB-7 催化剂的稳定性显著较好。

表 10-3-5 不同 Re/Pt 的工业催化剂性能的对比

牌 号	CB-6	CB-7
金属含量, m%		
Pt	0.30	0.21
Re	0.30	0.44
Re/Pt	1.0	2.1
芳烃产率, m%		
初始	68.1	67.1
老化后*	56.5	62.1

\* 老化条件, 540℃, 0.69MPa。

由于金属铂的价格昂贵,所以希望铂铼催化剂中的含铂量尽可能低些。目前工业用铂铼催化剂的含铂量大体在 0.2~0.4m%, 有的已减至 0.15m%。

## ② 铂锡系列

锡的引入对重整催化剂的活性稍有抑制,但其选择性较好,尤其是在低压、高温下具有较

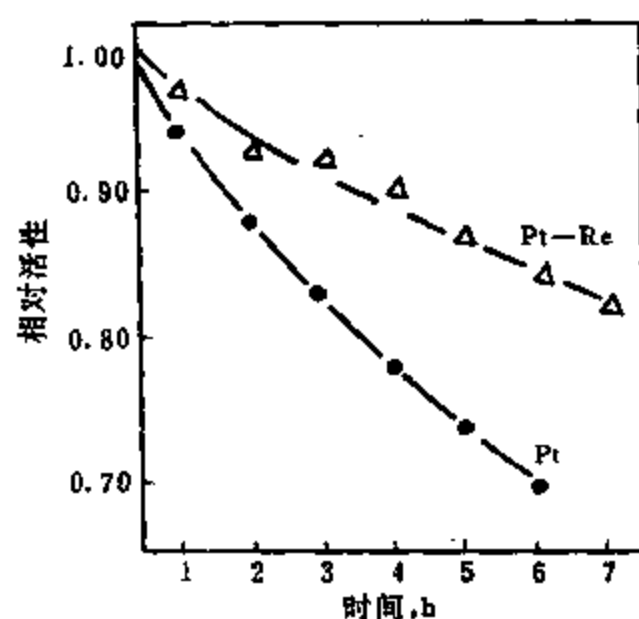


图 10-3-2 正庚烷在铂催化剂与铂铼催化剂上反应活性与时间的关系  
催化剂组成: Pt, 0.29m%, Re, 0.28m%,  
Cl, 1.1m%。

反应条件: 500℃, 0.98MPa, 空速为 9h<sup>-1</sup>

好的稳定性,所以目前在连续再生的催化重整装置中普遍采用铂锡系列催化剂。由图 10-3-3 可见,铂锡催化剂的稳定性显著好于铂催化剂的。

研究表明,锡能强烈地抑制正庚烷裂解反应,同时也抑制甲基环戊烷开环、促进甲基环戊烷异构脱氢生成苯的反应。

锡在催化剂中主要是以  $\text{Sn}^{4+}$  氧化物状态存在,也有少部分以  $\text{Sn}^0$  态存在。由于  $\text{SnO}_2$  及  $\text{Sn}$  原子簇的存在,使铂原子簇稀释,不易形成多位中心,从而抑制积炭,同时,也使高度分散的铂晶粒不易聚结。

在催化重整反应中,生成积炭的重要途径是:

五员环烷 $\xrightarrow{\text{金属中心}}$ 五员环烯 $\xrightarrow{\text{金属中心}}$ 五员环二烯 $\xrightarrow{\text{酸中心}}$ 积炭  
锡引入铂催化剂内使第二步深度脱氢反应减缓。这就导致在体系中作为积炭前身物的五员环二烯的浓度下降,积炭量也随之减少,催化剂稳定性得以提高。

与铼不同,由于锡本身对氢解反应具有抑制作用,所以铂锡系列重整催化剂在使用前无需进行预硫化。

目前工业上所用的铂锡催化剂中的含铂量为 0.35~0.6%,含锡量为 0.25~0.5%。

### ③ 铂铱系列

铱和铂一样都是活性组分,与铼相似,在铂催化剂中引入铱会增强其脱氢环化的能力。而铱的氢解能力比铼更强,所以,对于铂铱系列催化剂不仅需要进行预硫化,还需加入其它金属组分以抑制其氢解能力,改善其选择性。

有人认为,铱与铼一样,可以通过使积炭前身物(五员环的化合物)开环裂解来减少积炭、提高催化剂的稳定性。它和锡不一样,锡是通过抑制脱氢反应而减少积炭的。

由于铱本身特别容易聚结,而且资源少,价格比铂还高,所以近年来已逐渐被铂铼和铂锡系列催化剂取代。

### (3) 其它金属组分

为了进一步改善重整催化剂性能,有时还在上述几种第二金属组分外再加入第三或第四种金属组分,如钛、铝、铈等,即所谓多金属重整催化剂。

例如,从表 10-3-6 可以看出,在铂铼催化剂中引入钛可改善其活性、选择性和稳定性,使液体收率和芳烃收率都有所提高。

再如,也有将铝和铈引入铂铱催化剂以改善其性能的。表 10-3-7 所示为引入铝对铂铼及铂铱催化剂反应性能的影响。

表 10-3-6 引入钛对铂铼催化剂反应性能的影响

(原料油,大庆原油 60~130℃馏分。催化剂组成(m%):Pt,0.5%;Re,0.35%;Cl,1.45%。

反应条件:500℃,1.2MPa,空速 2.0h<sup>-1</sup>)

Ti 含量, m%	0.0	0.2	0.4
液体收率, m%	74.2	75.4	76.6
芳烃收率, m%	49.8	50.9	50.5

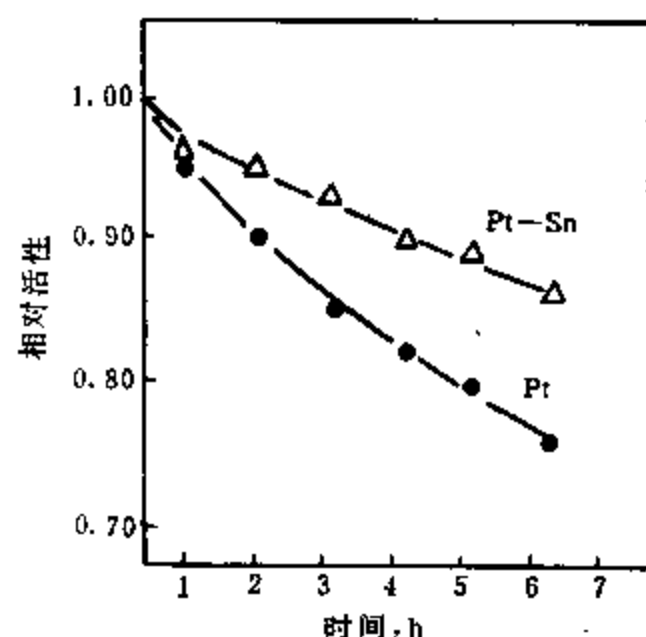


图 10-3-3 正庚烷在铂催化剂与铂锡催化剂上反应活性与时间的关系  
催化剂组成(m%):Pt,0.3;Sn,0.31;Cl,1.2。  
反应条件:500℃,0.98MPa,空速 9h<sup>-1</sup>

表 10-3-7 铂铑及铂铱催化剂中加入铝的影响

催 化 剂	液体收率, m%	芳烃收率, m%
Pt-Re	76.3	46.7
Pt-Re-Al	79.8	53.0
Pt-Ir	74.0	46.0
Pt-Ir-Al	78.0	53.0

## 2. 载 体

### (1) 载体的作用

载体又称担体(Supporter),它并不是活性组分简单的支承物,在负载型催化剂中它具有下述多种重要作用:

- ① 载体都是一些比表面积很大的物质,可使活性组分很好地分散在其表面;
- ② 载体具有多孔性,适当的孔径分布有利于反应物扩散到内表面进行反应;
- ③ 载体一般是熔点较高的氧化物,当活性组分分散在其表面上时,可提高催化剂的热稳定性,不易发生熔结现象;
- ④ 可提高催化剂的机械强度,减少损耗;
- ⑤ 对于贵金属催化剂,可节约活性组分,降低催化剂成本;
- ⑥ 由于载体与活性组分的相互作用,有时还可改善催化剂的活性、选择性或稳定性。

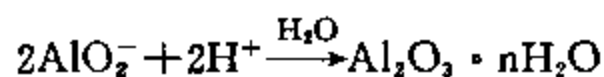
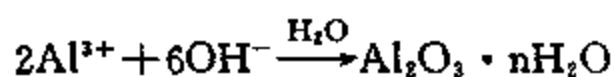
由此可见,一个好的载体应具有以下多方面的性能:有合适而稳定的晶相结构;有足够大的比表面积和适宜的孔径分布;应能确保金属活性组分高度分散,均匀分布;有较高的机械强度和热稳定性;有良好的传热和传质性能;最好还能改善催化剂的反应性能。

工业上常用的载体为氧化铝、二氧化硅、分子筛、活性炭等。对于重整催化剂,目前所用的载体一般都是氧化铝。下面就氧化铝的组成、结构和性质作进一步的介绍。

### (2) 氧化铝的制备

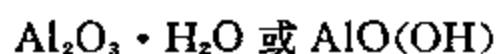
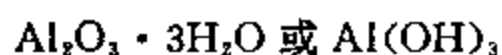
作为催化剂载体的氧化铝,均须先制成水合氧化铝,再经热处理转型成为所需类型的氧化铝。

目前大多用沉淀法制取水合氧化铝,按所用沉淀剂的不同分为碱沉淀和酸沉淀,即



此外,还可用烷基铝或低碳烷氧基铝水解的方法制取。

所得水合氧化铝有三种不同的状态:



水合氧化铝经老化、洗涤过滤、干燥、焙烧等步骤即可得到氧化铝。氧化铝的制备方法过程中每一步骤的条件都会影响最终产品的性能,必须根据需要精心选择、严格控制。

### (3) 氧化铝的同质多晶变体

根据起始水合状态及处理温度的不同,所得氧化铝的结晶形态各异,迄今已发现  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  等 8 种结晶形态。这 8 种晶态

的氧化铝可分为三族：

① 低温氧化铝(又称  $\gamma$  族)：包括  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其脱水温度不超过  $600^\circ\text{C}$ ，分子式为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 0.6$ )。

② 高温氧化铝(又称  $\delta$  族)：包括  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其脱水温度为  $900 \sim 1080^\circ\text{C}$ 。

③  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：经  $1050^\circ\text{C}$  至  $1200^\circ\text{C}$  热处理而得，是氧化铝晶态变化过程中的最终形态。

图 10-3-4 所示为这几种形态氧化铝之间的转化情况。

早期的重整催化剂有采用  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为载体的，但由于  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热稳定性较差，现已普遍采用热稳定性较好的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为载体。

#### (4) 氧化铝的晶态

表 10-3-8 所列为各种氧化铝的晶态及晶胞常数。由表可见， $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  属于四方晶系。据研究， $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶格与  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石类似。尖晶石型结构中所有的氧都是等价的，这些氧按立方密堆积排列，排列的间隙中

有两种位置可供阳离子占据：八面体心位置(与六个氧配位)、四面体心位置(与四个氧配位)。尖晶石型结构中金属原子与氧原子的数量比为 3 : 4，而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中金属原子与氧原子的数量比为 2 : 3，因而，在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中有些阳离子位置是空的。

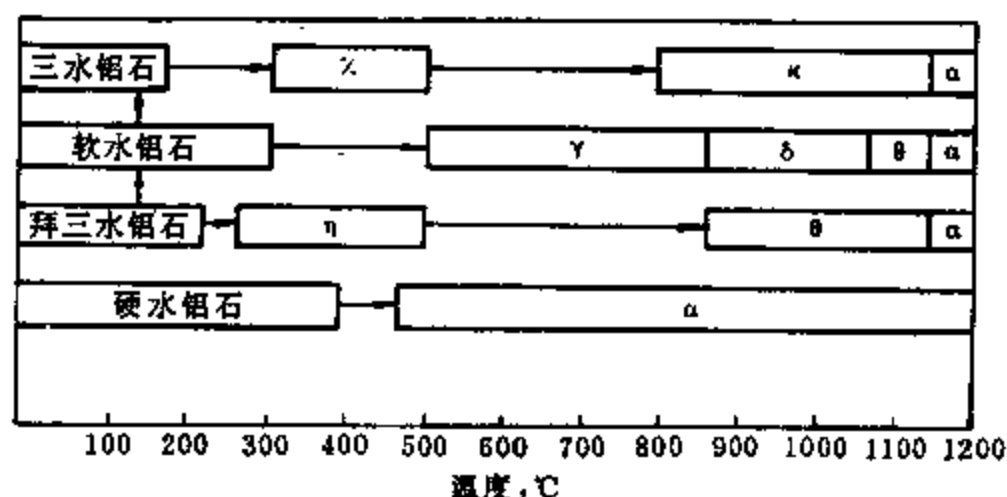


图 10-3-4 不同形态氧化铝之间的转化示意图

封闭区表示存在的范围，未封闭区表示过渡区

表 10-3-8 各种氧化铝的晶态和晶胞常数

名称 性质	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
晶系	六方	六方	单斜	四方	六方	立方	四方	无定形
晶胞参数 nm								
a	0.476	0.971	1.124	0.794	0.556	0.792	0.801	
b			0.572					
c	1.299	1.786	1.174	2.35	1.344			
相对密度	~4.0	3.1~3.3	3.4~3.9	~3.2	~3.0	2.5~3.6	~3.2	

#### (5) 氧化铝的酸性

完全水合的氧化铝，因表面上有  $-\text{OH}$  基团，所以具有一些表面质子酸酸性。 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面包含有非质子酸酸性。在  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中，两类酸性可能都有，要视水合程度而定。经测定，在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上特别是在  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上的一些质子是弱酸性的，其结构羟基失水得到的裸露的铝原子则显非质子酸酸性。

表 10-3-9 所列为几种用不同方法制取的氧化铝载体的孔结构数据。作为重整催化剂的载体，希望其中孔径在  $3 \sim 10\text{nm}$  范围的孔占有明显的优势。



表 10-3-9 氧化铝载体的孔结构

载体制备方法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶相	堆积密度 g/cm <sup>3</sup>	比表面积 m <sup>2</sup> /g	孔体积 cm <sup>3</sup> /g	不同孔径范围内的 孔体积率, %					可几孔半径* nm
					2.0~3.0	3.0~4.0	4.0~5.0	4.0~10.0	>10.0	
					nm	nm	nm	nm	nm	
碱沉淀法	γ	0.81	182	0.45	—	26.2	53.0	20.5	0.3	4.0
烷基铝水解法	γ	0.81	188	0.48	4.0	38.4	52.5	5.0	—	4.2
三异丙氧基铝水解法	γ	—	182	0.52	12.4	17.1	15.9	54.2	0.4	—

\* 可几孔半径又称最可几孔半径,是指孔半径为此值的孔在该载体中所占的比例最大。

尚须指出,作为重整催化剂的载体,还需严格控制氧化铝中杂质的含量,否则会影响催化剂的稳定性。质量较好的氧化铝载体中杂质的含量应低于 500ppm,其中钠含量低于 50ppm,铁、铜等重金属含量低于 150ppm。

### 3. 卤素

如前所述,重整催化剂的脱氢-加氢和酸性两方面的功能必须很好地协调配合,才能达到较理想的效果。作为载体的氧化铝本身虽具有一些酸性,但其酸性太弱,不足以保证催化剂有足够的促进异构化等正碳离子反应的能力,自然也就限制了芳烃的产率。

为了提高重整催化剂的酸性,一般采用加入电负性较强的氯、氟等卤素组分的方法。由于氟促进裂解的性能太强,目前用得较多的是氯。其加入量必须适当,若加入量太多,催化剂的酸性就太强,会导致裂解活性太高,使液体收率下降;而加入量太少,则催化剂的酸性太弱,会造成异构化反应能力差,芳烃收率少,产物的辛烷值降低。一般加入卤素的量为催化剂的 0.4~1.2m%。

卤素对提高重整催化剂酸性的作用,一般认为是由于诱导效应,增加了氧化铝载体表面质子的活性。

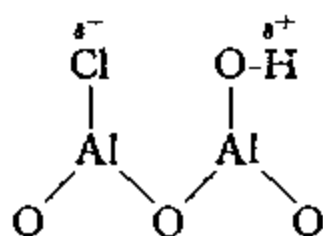


图 10-3-5 所示为铂铈催化剂中氯含量对其质子酸量、非质子酸量和对甲基环戊烷异构脱氯反应速率的影响。由图可见,催化剂中的质子酸量和非质子酸量均随氯含量的增加而增加。当氯含量超过 1% 后,非质子酸量趋于稳定,而质子酸量仍继续增加。同时还可以看出,随着质子酸量的增加,促进了正碳离子的形成和反应,使甲基环戊烷异构脱氢反应的速率也相应增大。

需要注意的是,原料油中不可避免地总会有微量的水,它会使重整催化剂上的氯逐渐流失,所以一方面必须严格控制原料油中的含水量,另一方面在运转过程中还需要适当补充氯,这样才能维持催化剂的酸性不致过低。补充氯的方法是将二氯乙烷、三氯乙烷或四氯化碳注入原料油。这种所谓水-氯平衡的控制,是调节重整催化剂酸性功能使之与金属功能相匹配的重要手段。

### 三、催化重整催化剂的失活

重整催化剂在生产过程中失活(活性下降)的原因很多,诸如催化剂积炭、铂晶粒的聚结、被原料中的杂质中毒等,通常情况下其主要的原因是催化剂积炭。

### 1. 催化剂积炭

前已述及,在催化重整过程中由于深度脱氢和芳烃缩合反应,在催化剂上不可避免地会产生积炭。对于单铂催化剂,当催化剂上积炭达到7~10%时,其活性即丧失大半,而铂铈催化剂容纳积炭的能力则显著较强。

催化剂上积炭的速度与原料和催化剂的性质以及反应条件有关。原料的馏分越重催化剂积炭越多;原料中五员环烷烃、烯烃的含量增加也会使积炭速度加快,而环烯烃尤其是环戊二烯烃的存在更会导致积炭加剧。

催化剂上的积炭一方面会将表面的活性金属包埋,另一方面还会使催化剂的孔口减小甚至堵塞,因而使其活性大大下降。

### 2. 铂晶粒的聚结

前已述及,铂晶粒的分散度与催化活性有着密切的联系(见表10-3-2)。在运转过程中,重整催化剂上铂的晶粒会由于长期处于高温、以及原料中水和其它杂质的存在而逐渐聚结变大,从而导致活性的下降。

### 3. 中毒

重整催化剂的毒物有两类,一类是使催化剂永久性中毒的毒物,被此类毒物中毒后,催化剂的活性不能再恢复;另一类是使催化剂暂时性中毒的毒物,催化剂被此类毒物中毒后,只要排除了毒物其活性还可逐渐恢复。

#### (1) 永久性毒物

对于重整催化剂,砷是影响最大的永久性毒物,它能与铂形成砷化铂而使催化剂永久性失活。此外,砷还能与氯化合生成 $AsCl_3$ ,破坏催化剂的正常组成。由图10-3-6显见,催化剂中的砷含量对其活性影响极大。因此,对于重整原料中的砷含量必须严格控制。

此外,铅、铜、铁、汞、钠等也是永久性毒物。

#### (2) 暂时性毒物

对于重整催化剂,含硫、氮、氧或卤素的化合物以及水都是暂时性毒物。

① 硫 原料中的含硫化合物在重整反应条件下会产生 $H_2S$ , $H_2S$ 能与铂反应生成金属硫化物,从而降低催化剂的脱氢-加氢活性。这个反应是可逆的,当原料中不再含硫时,在氢压下铂的活性可以恢复。但是铈对于硫更为敏感,一旦中毒则不易恢复。有研究表明,假如催化剂长时间与过量硫接触,也会产生永久性中毒。前已指出,对于新鲜的或刚再生过的铂铈、铂铈系列催化剂,在开工初期,为了抑制其过强的氢解活性,还需要故意加硫进行预硫化,但必须严格控制,不能过度。

② 氮 原料中含氮化合物在重整反应条件下会产生 $NH_3$ , $NH_3$ 能吸附于催化剂的酸性中

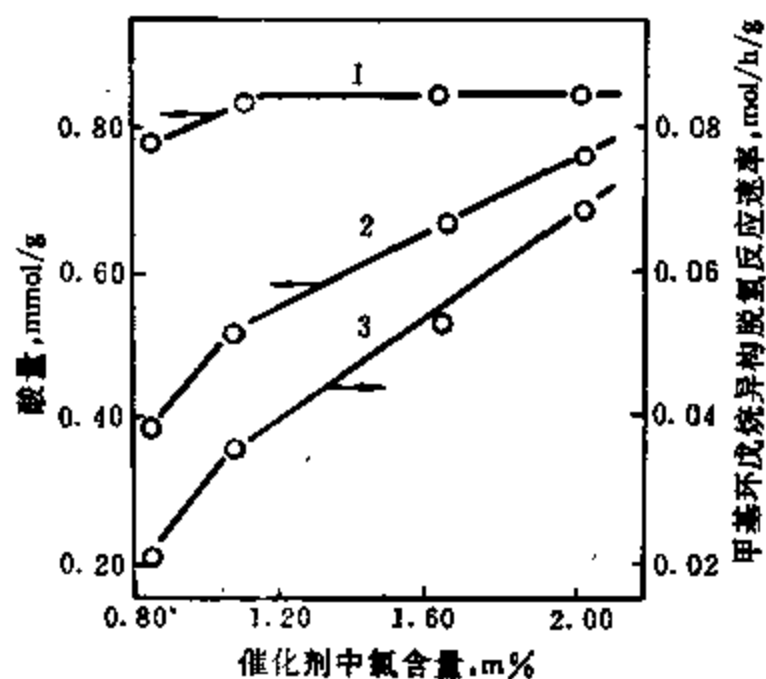


图 10-3-5 铂铈催化剂氯含量对酸量及甲基环戊烷异构脱氢反应速率的影响

1—非质子酸;2—质子酸;3—反应速率

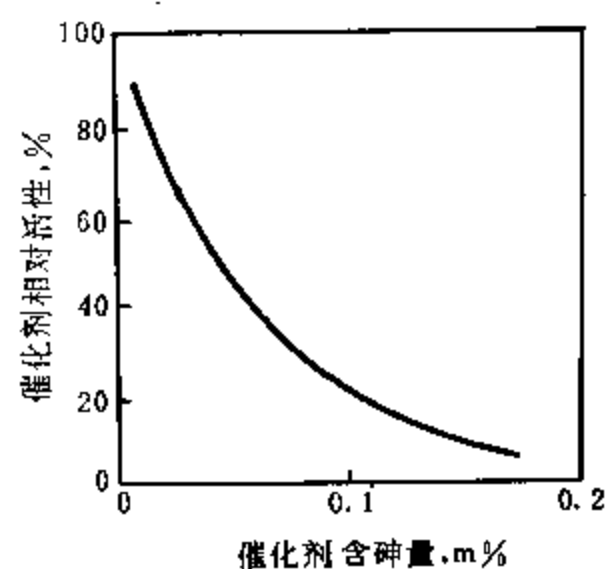


图 10-3-6 砷对铂催化剂活性的影响

心或与氯反应生成氯化铵,从而使催化剂的酸性功能减弱、异构化活性降低。只要原料中不再含氮,同时又适当补氯,催化剂的活性就能恢复。

③ 卤素 原料中的含卤素化合物会转化为 HCl 等,使重整催化剂的酸性太强,导致裂解活性过高,液体收率下降。

④ 水和其它含氧化合物 含氧化合物在重整反应条件下会产生水,水会使催化剂上的卤素流失,酸性减弱,从而导致芳烃收率和产物辛烷值的下降。在高温下,水还会使铂晶粒变大,并破坏氧化铝载体的微孔结构,使催化剂的稳定性降低。

#### 四、催化重整催化剂的再生

重整催化剂经过长期使用后,不仅由于积炭,而且由于铂晶粒变大,破坏了催化剂的活性集团而使它的活性逐渐下降、选择性变差、芳烃产率和生成油辛烷值降低。因此,运转一定时间后,必须对催化剂进行再生,再生的目的是烧掉它表面上的焦炭并使金属再分散。重整催化剂再生的程序包括烧焦、氯化、氧化(更新)和还原,每一步骤的操作条件对再生后催化剂的性能和寿命都有很大影响。

##### 1. 烧 焦

再生过程首先是用含氧的气体烧去催化剂上的积炭。重整催化剂上沉积的焦炭,实质上是高度缩合的碳氢化合物,其  $H/C$ (原子比)约为 0.5~1.0,即碳约占 95%。由于焦炭中氢的燃烧速率较碳的快 1~2 倍,所以烧焦的初期生成水量较多。烧焦用的气体是含氧的氮气,氧的浓度太低会使烧焦不完全,若氧的浓度太高会因燃烧过于剧烈而温度过高。烧焦前期用气中的含氧量约为 0.3~1.0v%,后期可提高至 1.0~5.0v%。

烧焦过程中最重要的问题是控制烧焦的温度,过高的烧焦温度会使重整催化剂的结构破坏、导致永久性失活。控制含氧量是控制烧焦温度的主要手段。

一般认为,重整催化剂的金属中心和酸性中心上都有焦炭沉积。在铂表面上的积炭量较少,这种焦炭较易燃烧;而大部分焦炭主要沉积在  $Al_2O_3$  载体上,这种焦炭则较难燃烧。由于重整催化剂上存在着燃烧性能差别较大的焦炭,所以在工业上通常采取分阶段逐步升温的方法来烧焦。先在 300℃ 左右烧去少量极易燃烧的焦炭,然后升温至 400℃ 左右烧去大部分焦炭,最后再升温至 480℃ 左右烧去剩下最难燃烧的焦炭。温度最高不能超过 500℃。

##### 2. 氯 化

经过烧焦,催化剂上的铂晶粒会聚结变大,其分散度显著降低;同时,烧焦过程中产生的水会使催化剂上的氯流失。氯化就是用含有含氯化合物(如二氯乙烷,四氯化碳等)的空气(约含氯 1m%)于 480℃ 左右处理催化剂,使已聚结的大晶粒铂和氯生成复合物并铺散在  $Al_2O_3$  的表面上,以重新形成小晶粒的铂;由于补足了氯,也就调整了催化剂的酸性。例如某重整催化剂,失活并经烧焦后铂的比表面积只有  $25m^2/g$ ,经氯化处理后其表面积恢复至  $225m^2/g$ ,氯含量也从 0.5% 恢复到 0.8~0.9%。

##### 3. 更 新

重整催化剂经氯化后,还需用于空气在高温(510℃ 左右)下处理 2~4 小时,使已分散的铂晶粒表面再氧化,即所谓更新,以防止铂晶粒的重新聚结。

##### 4. 还 原

还原是将氯化、更新后的氧化态催化剂,用氢还原为金属态催化剂。还原好的催化剂上的铂晶粒小,金属比表面积大,而且分散均匀,使活性基本得以恢复。还原时必须很好地控制还原

气中的水和烃的含量,因为水会使铂晶粒长大和载体比表面积减小;烃类在还原时会发生氢解反应,使金属表面积炭,影响催化剂的活性。还原时可以用循环氢,若用高纯度的电解氢效果更好。

表 10-3-10 说明重整催化剂经再生后其铂分散度及活性基本得到恢复,但其比表面积有所下降。

表 10-3-10 再生前后重整催化剂性能的比较

性 能	新鲜催化剂	烧焦后催化剂	再生后催化剂
比表面积, $\text{m}^2/\text{g}$	190	124	124
铂平均晶粒度, nm	5.0	14.5	5.0
相对活性	140	46	136

### 五、催化重整催化剂的品种及性能

我国石油化工科学研究院及抚顺石油化工研究院等开发和已工业应用的重整催化剂的品种主要有:单铂催化剂(3701, CB-3 等);铂铈催化剂(3741, CB-6, CB-7, CB-8 等);铂锡催化剂(3861 等);多金属催化剂(3752, CB-5 等)。

其组成及部分性能见表 10-3-11。目前我国在半再生式固定床催化重整装置中所用的催化剂主要是 CB-6、CB-7 铂铈催化剂;在移动床连续再生催化重整中则普遍采用铂锡催化剂。

表 10-3-11 我国几种重整催化剂的组成和物理性质

组成与性质	铂 铈			铂 锡	多金属	
	CB-6	CB-7	CB-8	3861	CB-5	3752
化学组成, m%						
Pt	0.28	0.21	0.15	0.37	0.47	0.60
Re	0.25	0.43	0.30		0.30	
Ir						0.10
Sn				0.30		
Ti					0.20	
Al						0.03
Ce						0.01
Cl	1.0~1.4	1.0~1.2	1.2	1.2	1.4	1.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体晶相	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
物理性质						
比表面积, $\text{m}^2/\text{g}$	190	190	190	203	185	268
可几孔径, nm	4.2	4.2	—	7.9	4.0	—
堆积密度, $\text{g}/\text{cm}^3$	0.80	0.80	0.75	0.58	0.81	0.76
颗粒直径, mm	1.5~2.5	1.5~2.5	1.5~2.5	1.5~2.0	1.5~2.5	1.5~3.0

选用重整催化剂需要考虑下面三方面的性能。

1. 反应性能 要求活性、选择性和稳定性这三者都比较好。对于催化剂的活性和选择性,在一定条件下,可用反应的芳烃产率、液体收率或产物辛烷值-产率曲线(如图 10-3-7)来进行评价。就半再生的固定床重整催化剂而言,对其稳定性的要求是生焦速率小和容纳积炭的能力

大,只有这样,才能达到较长的运转周期。而对移动床连续再生重整,主要要求催化剂的热稳定性好,使其能经受高温条件下频繁的反反复再生。

2. 再生性能 再生性能直接关系到催化剂的使用年限,即通常所谓催化剂寿命。对于连续再生重整而言,催化剂的再生性能尤为重要,因为,通常经过 3~7 天系统中催化剂即要循环再生一次。良好的催化剂每次再生后可完全或基本恢复到新鲜催化剂的反应活性。

3. 理化性质 催化剂的比表面积、孔体积,孔径分布和杂质含量对其活性、选择性和稳定性均有影响。对于固定床重整,催化剂的机械强度和外观形状会影响反应器的压力降;而对于移动床连续再生重整,催化剂的机械强度、堆积密度、颗粒均匀度等性质的影响则更大。

近年来,研究发现载铂碱性 L 型沸石分子筛催化剂(Pt/KL)具有非常高的芳构化反应活性和选择性,这种催化剂具有单功能的特点,链烷烃可以直接在金属中心上进行脱氢环化生成芳烃,而且其氢解的活性很弱,因此芳构化的选择性特别好。但是,它对五员环烷烃异构脱氢转化为芳烃的反应,选择性稍差,抗硫性能也不如一般双功能催化剂。含有  $K^+$  离子的 L 型沸石分子筛为一种碱性大孔沸石分子筛,其结晶呈圆柱形,主孔道与圆柱体轴平行,为十二员环的孔,孔道直径约为 0.71nm。

Pt/KL 重整催化剂已开始在工业上应用,表 10-3-12 为 Pt/KL 与一般重整催化剂对轻油芳构化效果的对比。由表可见,利用 Pt/KL 催化剂,总芳烃可增加约 6%,液体收率也增加约 10%。

表 10-3-12 Pt/KL 重整催化剂与一般重整催化剂对轻油芳构化效果的对比

产物	Pt/KL 催化剂	一般重整催化剂
芳烃收率, %	47.0	41.3
苯	7.5	4.4
甲苯	28.2	23.9
乙苯	2.8	1.8
二甲苯	7.7	10.2
$C_6$ 芳烃	0.8	1.0
$C_7$ 液体收率, %	80.0	70.3

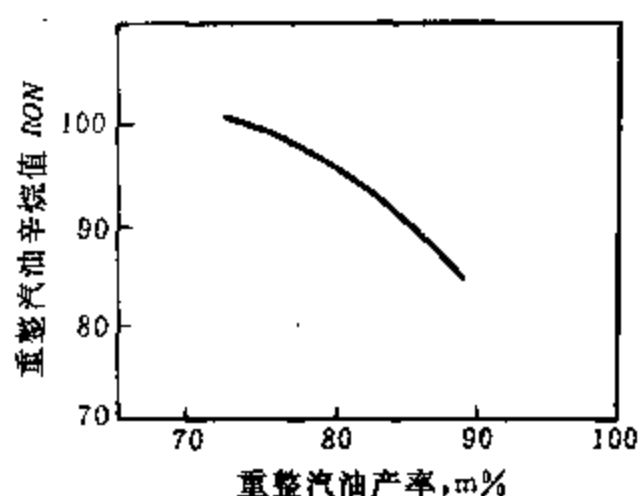


图 10-3-7 催化重整汽油的辛烷值-产率曲线

#### 第四节 催化重整原料的影响

原料对催化重整的影响因素包括其馏分范围、烃类组成和杂质含量这三个方面。

##### 一、馏分范围的选定

重整原料的馏分范围是根据过程的目的来选定的。

当以生产  $C_6 \sim C_8$  芳烃为目的时,选用 60~145℃ 馏分为原料。从表 10-4-1 可见,这是根据

C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub> 烃类的沸点确定的。沸点低于 60℃ 馏分中所含为 C<sub>3</sub> 烃类,它们不可能转化为芳烃;而沸点高于 145℃ 的已属 C<sub>9</sub> 烃类。

若以生产高辛烷值汽油为目的,则选 80~180℃ 馏分为原料。从表 10-4-1 还可以看出,沸点低于 80℃ 的环烷烃已具有较高的调合辛烷值,因而这部分较轻的馏分已无需再去重整。至于重整原料的终馏点取为 180℃ 的原因,一方面是由于 >180℃ 较重的馏分易于在重整催化剂上积炭,使生产周期缩短;另一方面是为了使重整产物的终馏点符合汽油的规格指标(重整产物的终馏点一般要比原料高出 15℃ 左右)。

表 10-4-1 若干 C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub> 烃类的沸点和调合辛烷值

烃 类	沸 点,℃	调合辛烷值 RON	烃 类	沸 点℃	调合辛烷值 RON
C <sub>5</sub>			C <sub>6</sub>		
正戊烷	36.1	62	正辛烷	125.7	-19
环戊烷	49.3	141	正丙基环戊烷	131.0	27
C <sub>6</sub>					
正己烷	68.7	19	异丙基环戊烷	126.4	83
甲基环戊烷	71.8	107	乙基环己烷	131.8	43
环己烷	80.7	110			
苯	80.1	99	乙基苯	136.2	124
C <sub>7</sub>					
正庚烷	98.4	0	间-二甲苯	139.1	145
甲基环己烷	100.9	104	对-二甲苯	138.4	146
乙基环戊烷	103.5	75			
甲 苯	110.6	124	邻-二甲苯	144.4	120

## 二、烃类组成的影响

催化重整产物的辛烷值及其中的芳烃含量是与原料的烃类组成直接有关的。原料中含环烷烃越多,尤其是含六员环烷烃越多,重整产物中芳烃的含量也越多,其辛烷值也越高。由此可见,环烷基及中间基原油的轻馏分是理想的重整原料。而石蜡基原油轻馏分的催化重整就需要更苛刻的条件,以强化烷烃脱氢环化反应,纵然如此,其芳烃产率仍然较低,液体收率也低些。

必须指出,催化重整过程中的“重整转化率”或“芳烃转化率”是个特定的范畴,它并不是指反应后芳烃的产率,而是指芳烃产率占芳烃潜含量的百分率,即:

$$\text{重整转化率}(\%) = \frac{\text{芳烃产率}(\text{m}\%)}{\text{芳烃潜含量}(\text{m}\%)} \times 100\% = \frac{\text{重整油芳烃含量}(\text{m}\%) \times \text{重整油收率}(\text{m}\%)}{\text{芳烃潜含量}(\text{m}\%)}$$

式中的“芳烃潜含量”是指原料中固有的 C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub> 芳烃含量与有可能从相应的环烷烃完全转化生成的 C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub> 芳烃含量之和。重整转化率的这种表达方式排除了原料化学组成不同的影响,因而能确切地表示催化剂的活性水平及重整的反应深度。芳烃潜含量(m%)的计算方法如下:

$$\text{芳烃潜含量}(\text{m}\%) = \text{苯潜含量}(\text{m}\%) + \text{甲苯潜含量}(\text{m}\%) + \text{C}_6 \text{ 芳烃潜含量}(\text{m}\%)$$

$$\text{苯潜含量}(\text{m}\%) = \text{C}_6 \text{ 环烷}(\text{m}\%) \times \frac{78}{84} + \text{苯}(\text{m}\%)$$

$$\text{甲苯潜含量}(\text{m}\%) = \text{C}_7 \text{ 环烷}(\text{m}\%) \times \frac{92}{98} + \text{甲苯}(\text{m}\%)$$

$$C_6 \text{ 芳烃潜含量(m\%)} = C_6 \text{ 环烷(m\%)} \times \frac{106}{112} + C_6 \text{ 芳烃(m\%)}$$

式中:78、84、92、98、106、112 分别为苯、C<sub>6</sub> 环烷烃、甲苯、C<sub>7</sub> 环烷烃、C<sub>8</sub> 芳烃及 C<sub>8</sub> 环烷烃的分子量。

根据表 10-4-2 中大庆、胜利及大港原油 60~130℃重整原料的化学组成,可以计算出其相应的芳烃潜含量。从表中数据可以看出,中间基的胜利及大港原油轻馏分的芳烃潜含量(47.1 m% 及 49.5m%)显然高于石蜡基大庆原油的(38.6m%)。

表 10-4-2 催化重整原料的烃类组成(%)

烃 类	大庆原油 60~130℃馏分	胜利原油 60~130℃馏分	大港原油 60~130℃馏分
烷 烃	58.3	49.7	47.0
<C <sub>6</sub>	0.7	3.6	1.3
正己烷	14.6	6.3	8.3
异己烷	4.9	5.0	8.3
正庚烷	16.1	8.1	7.8
异庚烷	9.9	9.5	11.7
辛 烷	12.1	17.2	9.6
环烷烃	40.3	42.4	45.8
环戊烷	0.5	0.6	0.7
甲基环戊烷	6.4	4.2	4.9
环己烷	8.9	3.8	7.9
二甲基环戊烷	4.7	5.2	4.9
甲基环己烷	11.5	8.7	15.7
乙基环戊烷	1.6	1.7	1.2
C <sub>8</sub> 环烷	6.7	18.2	10.5
芳香烃	1.4	7.9	7.2
苯	0.3	0.6	1.6
甲 苯	0.9	4.9	4.2
C <sub>6</sub> 芳烃	0.2	2.4	1.4
芳烃潜含量	38.6	47.1	49.5

此外,也有用芳烃收率指数( $N+2A$ )来表征重整原料化学组成的。其中  $N$  表示环烷烃的含量, $A$  为芳烃含量, ( $N+2A$ ) 值越大则其重整的芳烃收率一般也越高。图 10-4-1 为具有不同 ( $N+2A$ ) 值原料油经催化重整后所得产物收率与辛烷值的关系。它说明当液体收率相同时,用 ( $N+2A$ ) 值较高的原料可以得到辛烷值较高的产物。

但是,原料中芳烃潜含量只是说明生成芳烃的可能性,实际的重整转化率(芳烃转化率)除了取决于催化剂的性能和操作条件外,还与其所含环烷烃的分子类型有关。在重整反应条件下,六员环烷烃的脱氢速度很快,几乎可以全部转化为芳烃,分子中碳原子数大于 6 的五员环烷烃的异构脱氢反应速度也较快,而分子中碳原子数等于 6 的五员环烷烃(即甲基环戊烷)的异构脱氢反应速度则要慢得多。表 10-4-3 中胜利原油轻馏分在铂重整条件下各类环烷烃的转

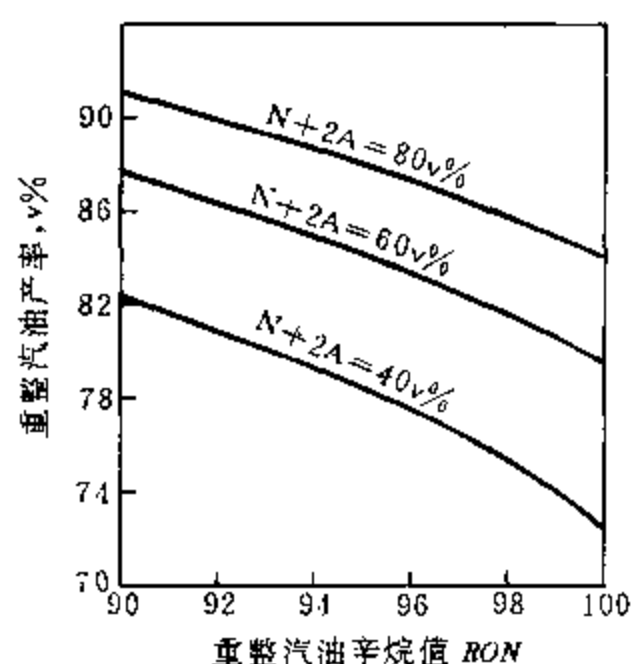


图 10-4-1 化学组成不同的原料的重整产物  
辛烷值与液体收率的关系

$N$  — 原料中环烷烃含量  $\%$ ;  $A$  — 原料中芳香烃含量  $\%$

化率数据能说明这个问题。

表 10-4-3 催化重整中各种环烷烃的转化率  
(原料:胜利原油轻馏分;催化剂:  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )

环烷烃	甲基环戊烷	环己烷	二甲基环戊烷	甲基环己烷	$\text{C}_8$ 环烷
转化率, $\%$	39.2	89.0	89.4	93.4	93.5

从上述芳烃潜含量的定义可以看出,其中并未包括由烷烃脱氢环化而生成的芳烃。而实际上,用铂铈或铂锡催化剂时,烷烃的脱氢环化反应也占相当比重,因此便会出现芳烃转化率超过 100% 的情况,有时甚至达到 150%。

### 三、杂质含量的影响

催化重整所用的以铂为基础的催化剂既贵且娇,对原料中的杂质是非常敏感的。因此,对于原料中能使催化剂永久性或暂时性中毒的杂质均需严格控制。由于铂铈和铂锡催化剂对杂质的影响更加敏感,所以,原料要求就更严格。重整催化剂对原料中硫、氮、氯、水、砷、铅、铜等杂质的最大允许含量如表 10-4-4 所示。

表 10-4-4 催化重整原料中杂质的最大允许含量

杂 质	最大允许含量	杂 质	最大允许含量
硫	0.5ppm	水	5ppm
氮	0.5ppm	砷	1ppb
氯	1ppm	铅、铜等	20ppb

为了能达到如此苛刻的要求,对于催化重整的原料一般都要经过预处理。对于一般原料,用预加氢的方法即可将硫、氮转化为  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$ ,并将金属有机化合物分解,金属即沉积于加氢催化剂的表面,从而使原料的杂质含量符合要求。但对于含砷量极高的大庆及新疆原油轻馏



分,依靠常规的预加氢尚不能达到要求,所以还需增加预脱砷设备。预脱砷的方法有三种,目前采用最多的是加氢预脱砷,此外尚有氧化法和吸附法。对于水,则还需设置专门的脱水塔,用蒸馏的方法将原料中少量的水以共沸物的形式蒸出。

## 第五节 反应条件对催化重整的影响

催化重整的主要反应条件是:反应温度、反应压力、反应时间(空间速度)及氢油比。

### 一、反应温度

前已述及,催化重整的主要反应如六员环烷烃的脱氢和烷烃的脱氢环化都是强吸热反应。所以,从化学平衡的角度看,希望采用较高的反应温度,这一点可以从图 10-2-3、10-2-4 清楚地看出。

但从图 10-5-1 来看,温度升高会因裂化加剧而降低液体产品收率以及因积炭的加速而缩短操作周期。因此,从动力学角度看,高温更有利于裂化、积炭等副反应。此外,过高的温度还会使催化剂上铂的晶粒聚结及载体的比表面积减小,导致活性下降。

由于重整的主要反应是强吸热的,所以在每个绝热反应器中,体系的温度会明显下降,而且催化剂的活性越好其温降越大。在第一个反应器中的温降最大,可达 40~80℃。因为反应速度最快且吸热最多的六员环烷烃脱氢反应主要在第一个反应器中进行。最末一个反应器的温降最小,因为反应速率较小的烷烃脱氢环化及加氢裂化反应主要在其中进行,这两个反应的转化率均较低,而且,前者是吸热反应,后者是放热反应,其热效应能相互抵消一部分,所以其温降一般只有 10℃左右。

对于温度变化这么大的反应体系,一般用加权平均床层温度来表示其反应温度。所谓加权平均床层温度(或称权重平均床层温度)就是考虑到处于不同温度下的催化剂数量而计算得到的平均温度。加权平均床层温度  $T_w$  的定义式为:

$$T_w = C_1 \left( \frac{T_1 + T'_1}{2} \right) + C_2 \left( \frac{T_2 + T'_2}{2} \right) + C_3 \left( \frac{T_3 + T'_3}{2} \right) + C_4 \left( \frac{T_4 + T'_4}{2} \right)$$

式中:  $C_1, C_2, C_3, C_4$  ——分别为第一、二、三、四反应器内装入催化剂量占全部催化剂量的分率;

$T_1, T_2, T_3, T_4$  ——分别为各反应器的入口温度,℃;

$T'_1, T'_2, T'_3, T'_4$  ——分别为各反应器的出口温度,℃。

实际上,反应床层温度的变化并不是线性的,但为简化起见,一般均采用其算术平均值。

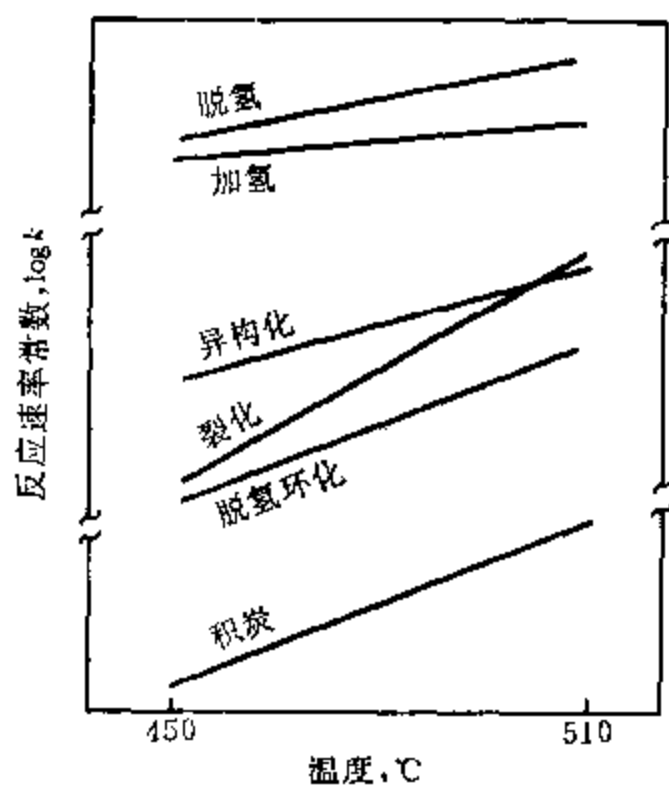


图 10-5-1 温度对催化重整中各类反应的反应速率的影响

图 10-5-2 为大庆原油 80~160℃ 轻馏分在铂铼催化剂上进行重整反应的结果。由图可见,提高反应温度可以提高重整油的辛烷值,但是同时会降低其液体收率。所以,必须选择适中的温度以兼顾这两个方面。通常,催化重整的加权平均床层温度约在 490℃。

在运转过程中,催化剂的活性是逐渐降低的,为了能维持足够的反应速率,其反应温度应逐步适当提高,以资补偿。

## 二、反应压力

如图 10-2-3,10-2-4 所示,从化学平衡角度看,显然,提高压力对生成芳烃的六员环烷烃脱氢及烷烃脱氢环化反应都是不利的,而有利于加氢裂化副反应。因此,采用较低的压力有利于得到较高的液体产物收率和芳烃产率。

但是,从动力学角度考察,由图 10-5-3 可以看出在 500℃ 时催化重整中各类反应的相对速率随压力变化的情况。例如在 3MPa 压力下,六员环烷

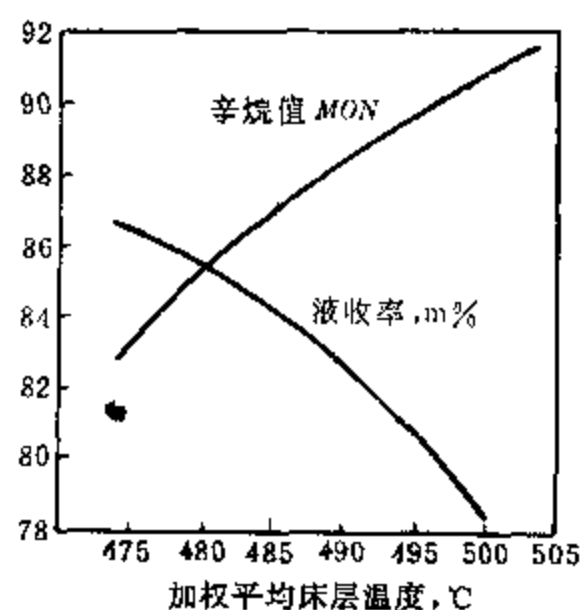


图 10-5-2 反应温度对重整油收率及辛烷值的影响  
原料:大庆 80~160℃ 馏分;  
催化剂: Pt-Re; 压力: 1.57MPa;  
空速(v): 2.0h<sup>-1</sup>

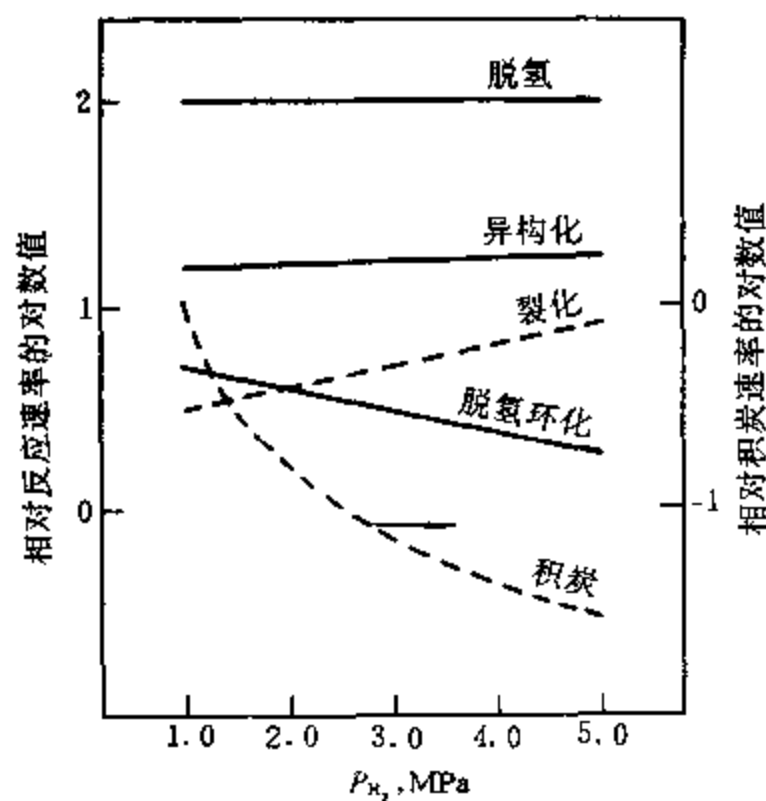


图 10-5-3 催化重整中不同反应的  
反应速度与压力的关系

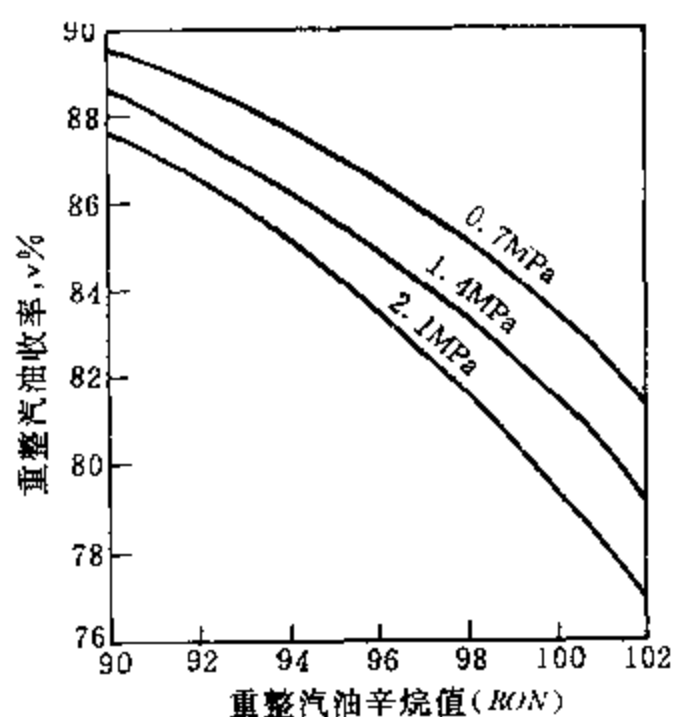


图 10-5-4 反应压力对重整油收率  
及辛烷值的影响

烃的脱氢速率比异构化速率约大 6 倍,比加氢裂化要大 15 倍,比烷烃脱氢环化速率则要大 20 倍。压力对环烷烃脱氢和异构化反应速率的影响较小,对加氢裂化和脱氢环化反应的影响较大。压力降低会使加氢裂化反应减慢,脱氢环化反应加快。图 10-5-4 表明,在较低的压力下,重整油的收率和辛烷值都较高。但当压力太低时,催化剂上的积炭速率就会过快,从而导致运转周期太短。

这样,便需要综合考虑,选用不太高的适当压力,既能得到相当高的重整转化率,又能使催化剂保持较长的运转周期。

随着催化重整技术的发展,其反应压力逐步趋于降低。用单铂催化剂时,其反应压力一般

约为 3MPa；用铂铈催化剂时，由于其容炭能力较高，反应压力可降至 1.5MPa 左右；而用铂锡催化剂时，由于在相同条件下其积炭量更低于铂铈催化剂的，因而又可进一步将压力降至 1MPa 以下。目前连续再生催化重整的反应压力最低已可降至 0.4MPa。

### 三、空间速度

对于一定的反应器，空速越大，处理能力就越大，但其反应时间则越短，重整转化率也就越低。

催化重整中各类反应的反应速率有相当差别。对于反应速率较大的六员环烷烃脱氢反应，空速的影响不大；而对于反应速率较小的烷烃脱氢环化反应，则空速的影响就比较明显。所以，对于环烷基和中间基的原料可取较高的空速，而对于石蜡基的原料则要取较低的空速。

就同一种原料而言，提高空速会使其液体收率提高，但同时会使重整转化率下降，导致辛烷值降低。图 10-5-5 中所示即为一例。

用铂铈催化剂的重整装置所用的空间速度一般为  $1.0 \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$ 。如空速低于  $1.0 \text{ h}^{-1}$ ，由于加氢裂化等副反应的加剧，会导致液体收率偏低。

### 四、氢油比

催化重整过程是产生氢气的，同时，在装置中又都要采取将氢气循环的方法以抑制催化剂上的积炭反应。催化重整过程中的所谓氢油比是指循环气中的氢与反应进料的摩尔比。

当总压不变时，提高氢油比也就提高了氢分压，这有利于积炭前身物的加氢，使其不致于形成积炭。据研究，氢油比从 8 降到 4，会使催化剂上的积炭增加 75%；如氢油比再从 4 降到 2，则又将使积炭增加 2.6 倍。

图 10-5-6 显示，氢油比较高时，催化剂失活较慢。由于催化剂活性的降低在一定范围内可用提高反应温度的方法来补偿，所以图中用升温速率 ( $^{\circ}\text{C}/\text{日}$ ) 来表征催化剂的失活速率。

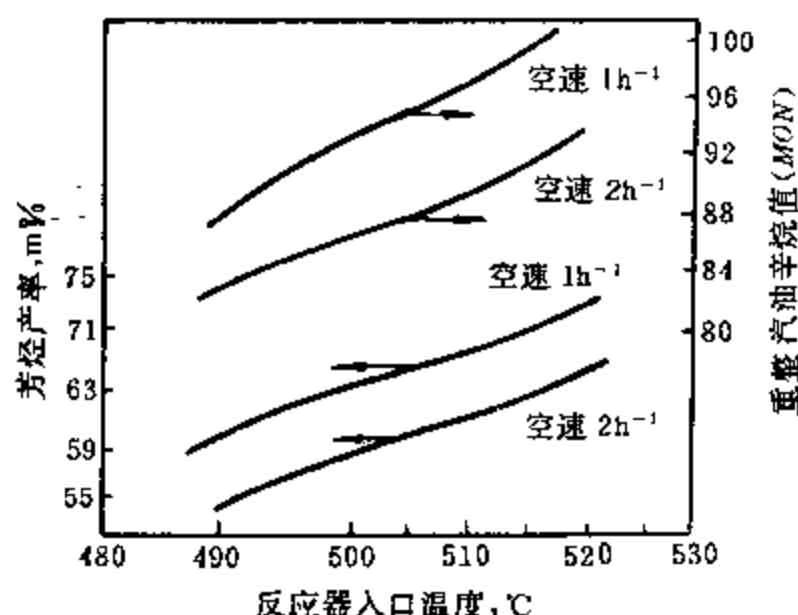


图 10-5-5 空速对重整汽油辛烷值及芳烃产率的影响  
原料：中原原油 65~170℃馏分；压力：1.5MPa

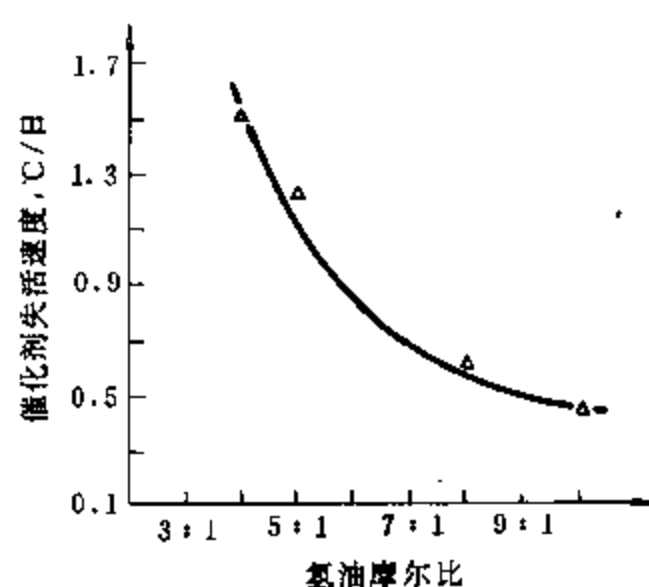


图 10-5-6 氢油比对催化剂失活速率的影响  
反应压力：1.5MPa；空速： $3 \text{ h}^{-1}$

但氢油比也不能太高。过高的氢油比对于六员环烷烃脱氢及烷烃的脱氢环化等析出氢气的反应都是不利的，同时，氢气循环量越大消耗的能量越多。从图 10-5-6 还可以看出，氢油比大于 7 以后，其影响明显减弱。

目前，催化重整装置的氢油比一般在 3.5~7 之间，对于连续再生重整，其氢油比甚至可降

低至 2。

## 主要参考文献

1. 侯祥麟主编, 中国炼油技术, 中国石化出版社, 1991。
2. 林世雄主编, 石油炼制工程, (第二版), 石油工业出版社, 1988。
3. 金松寿等编著, 有机催化, 上海科学技术出版社, 1986。
4. 顾伯鐸、吴震霄, 工业催化过程导论, 高等教育出版社, 1990。
5. 勒巴日, J. F. 等著, 接触催化, 李宜文、黄志渊译, 石油工业出版社, 1984。
6. 史泰尔斯, A. B. 等著, 催化剂载体与负载型催化剂, 李大东、钟孝湘译, 中国石化出版社, 1992。
7. 王君钰、肖建良、袁为军、林 洁, 石油学报(石油加工), 5(1), 61(1989)。
8. 刘耀芳、杨朝合、杨九金、施 侠、杨光华, 石油炼制, (11), 24(1988)。
9. Gates, B. C. , Katzer, J. R. and Schuit, G. C. A. , Chemistry of Catalytic Processes, Mc Graw-Hill Book Co. , 1979
10. Hobson, G. D. , Modern Petroleum Technology, 5th ed. , John Wiley and Sons, Chichester, 1984
11. Little, D. M. , Catalytic Reforming, PennWell Publishing Co. , Tulsa, 1985
12. Масляский, Г. Н. Шапиро, Р. Н., Каталитический Реформинг Бензинов, Ленинград, 《Химия》, 1985.

# 第十一章 催化加氢

催化加氢是石油加工的重要过程,其目的主要有两个:一是通过加氢脱去石油中的硫、氮、氧及金属等杂质,以改善油品质量及减少对环境的污染等,即所谓加氢精制(Hydrofining);二是使较重的原料在氢压下裂解为轻质燃料或制取乙烯的原料,即所谓加氢裂化(Hydrocracking)。由于含硫原油及重质原油产量日益增多,以及对油品质量要求不断提高,催化加氢过程的重要性与日俱增。在国外,就加工能力而言,该过程仅次于催化裂化过程,在我国,加氢过程正在迅速发展。

本章主要就加氢精制及加氢裂化的化学原理作较详细的阐述。由于润滑油加氢、临氢降凝及重油加氢过程本身各具有一定的特点,所以也分别加以介绍。

## 第一节 加氢精制

### 一、概述

加氢精制是指在催化剂和氢气存在下,石油馏分中含硫、氮、氧的非烃组分发生脱除硫、氮、氧的反应,含金属有机化合物发生氢解反应,同时,烯烃发生加氢饱和反应。它与加氢裂化的不同点在于其反应条件比较缓和,因而,原料的平均分子量及分子的碳骨架结构的变化很小。

加氢精制的原料范围极其广泛。就馏分轻重而言,从轻质馏分、中间馏分、减压馏分直至渣油。含硫原油的各个直馏馏分一般都要经过加氢精制才能达到产品规格要求;而石油热加工的产物,还含有烯烃、二烯烃等不安定的组分,就更需要通过加氢精制以提高其安定性及改善其质量。

由于加氢精制的用途很广,所以在国外根据其主要目的或精制深度的不同而有种种不同的工艺名称,例如加氢脱硫(Hydrodesulfurization,简称HDS)、加氢脱氮(Hydrodenitrogenation,简称HDN)、加氢脱金属(Hydrodemetallization,简称HDM),对于较重的馏分有时称为加氢处理(Hydrotreating)。如作为润滑油或蜡的最后精制则称为加氢补充精制(Hydrofinishing)。在我国,加氢精制则是除加氢裂化以外所有加氢过程的统称。

加氢精制的催化剂是负载型的,其载体一般均为氧化铝,其活性组分主要是由钨或钨以及钴或镍的硫化物相组合而成。对于少数特定的较纯净的原料,以加氢饱和为主要目的时,也有选用含镍、钨或钨金属的加氢催化剂的。

加氢精制反应条件随原料性质以及对产物质量的要求的不同而不同,一般条件范围为:氢分压,1~15MPa;温度,280~420℃。

尽管加氢精制的原料及反应条件各异,但其工艺流程基本相同。如图11-1-1所示,原料油与氢气混合后,送入加热炉加热到规定温度,再进入装有颗粒状催化剂的反应器。绝大多数的加氢精制过程都采用固定床反应器。反应完成后,氢气及反应生成气从分离器中分出,并经脱

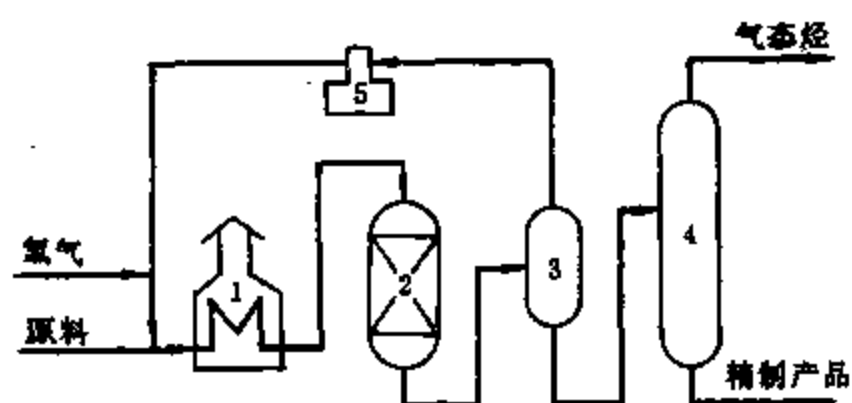


图 11-1-1 加氢精制原理流程图

1—加热炉；2—反应器；3—分离器；4—稳定塔；5—压缩机

H<sub>2</sub>S、脱 NH<sub>3</sub> 后，用压缩机加压循环使用。产物需在稳定塔中分出加氢后生成的少量气态烃。表 11-1-1 中所列为几种不同原料加氢精制的反应条件和产物性质。

## 二、加氢精制反应

### 1. 加氢脱硫

#### (1) 加氢脱硫反应

石油馏分中各类含硫化合物的 C—S 键是比较容易断裂的，其键能比 C—C 键的小许多，见表 11-1-2。所以，在加氢过程中，C—S 键先行断开而生成相应的烃类和 H<sub>2</sub>S，如：

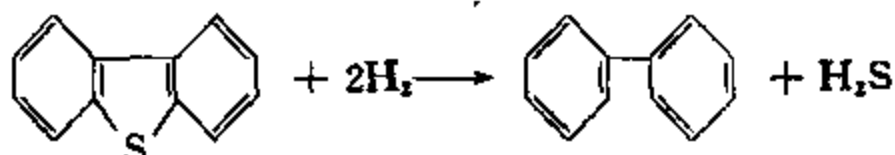
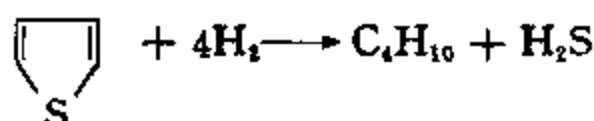
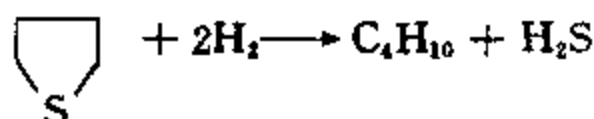
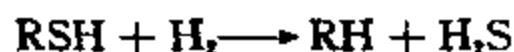


表 11-1-1 不同原料的加氢精制结果

原 料	大庆焦化汽油		胜利直馏煤油		胜利催化裂化柴油	
反应条件						
催化剂	Co-Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
总压力, MPa	3.0		4.0		4.0	
反应温度, °C	320		325		330	
空速, h <sup>-1</sup>	1.5		1.65		1.5	
氢油比, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	500		~500		690	
精制油收率, m%	99.5		>99		99.4	
氢耗, m%	0.4		~0.5		~0.7	
原料及产物性质	原料	产物	原料	产物	原料	产物
硫, ppm	467	52	1000	0.3	4700	266
氮, ppm	170	1	15.4	<0.5	660	157
碱氮, ppm	137	0.4	8.6	—	75.5	5.0
溴价, gBr/100mL	72	0.1	—	0.21	10.2	0.7
酸度, mgKOH/100mL	—	—	4.21	0	14.6	<0.8
实际胶质 mg/100mL	—	—	—	—	97.6	34.6
砷, ppb	320	0.49	—	—	—	—

表 11-1-2 各种键的键能

键	C-H	C-C	C=C	C-N	C=N	C-S	N-H	S-H
键能, kJ/mol	413	348	614	305	615	272	391	367

## (2) 加氢脱硫反应的热力学

表 11-1-3 中列举了各类含硫化合物在不同温度下加氢脱硫的反应平衡常数。由表可见, 这些反应的平衡常数的对数值在很大的温度范围内除噻吩外都是正值, 这说明从热力学上看它们都可以达到很高的平衡转化率。还可以看出, 其平衡常数都是随温度的升高而降低的, 表明过高的反应温度对加氢反应不利。这是由于含硫化合物的加氢脱硫是相当强的放热反应的缘故(如表 11-1-4 所示)。表 11-1-5 中还单独列出了在不同的压力和温度条件下, 噻吩的加氢脱硫平衡转化率。由表可见, 压力越低, 温度的影响越明显; 温度越高, 压力的影响越显著。显然, 对噻吩而言, 要想达到较高的加氢脱硫转化率, 反应压力不应低于 4MPa, 反应温度不应高于 700K(约 425℃)。

表 11-1-3 含硫化合物加氢脱硫反应的平衡常数  $K_p$ 




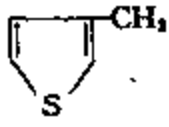
反 应	lg $K_p$		
	500K	700K	900K
$\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	8.37	6.10	4.69
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	7.06	5.01	3.84
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{S}$	6.05	4.45	3.52
$(\text{CH}_3)_2\text{S} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	15.68	11.42	8.96
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	12.52	9.11	7.13
$\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S}$	26.08	19.03	14.97
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{S}$	22.94	16.79	13.23
 + 2H <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> S	8.79	5.26	3.24
 + 2H <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + H <sub>2</sub> S	9.22	5.92	3.97
 + 4H <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> S	12.07	3.85	-0.85
 + 4H <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + H <sub>2</sub> S	11.27	3.17	-1.43

表 11-1-4 含硫化合物加氢脱硫反应的热效应

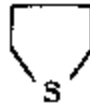
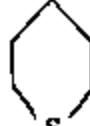

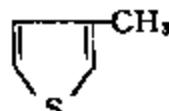
反 应	$\Delta_r H_m^\ominus$ (700K), kJ/mol
$C_2H_5SH + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H_2S$	-70
$C_4H_9SH + H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-67
$(C_2H_5)_2S + 2H_2 \longrightarrow 2C_2H_6 + H_2S$	-117
$(C_4H_9)_2S + 2H_2 \longrightarrow 2C_4H_{10} + H_2S$	-122
$C_3H_7-S-S-C_3H_7 + 3H_2 \longrightarrow 2C_3H_8 + 2H_2S$	-162
 $\rightleftharpoons n-C_4H_{10} + H_2S$	-122
 $\rightleftharpoons n-C_5H_{12} + H_2S$	-113
 $\rightleftharpoons n-C_6H_{14} + H_2S$	-281
 $\rightleftharpoons i-C_7H_{16} + H_2S$	-276

表 11-1-5 噻吩加氢脱硫平衡转化率, 摩尔%

温度, K	压力, MPa			
	0.1	1.0	4.0	10.0
500	99.2	99.9	100	100
600	98.1	99.5	99.8	99.8
700	90.7	97.6	99.0	99.4
800	68.4	92.3	96.6	98.0
900	28.7	79.5	91.8	95.1

### (3) 加氢脱硫反应的动力学

动力学研究表明, 单体含硫化合物的加氢脱硫反应大体都属于表观一级反应。如果原料为较窄的馏分, 其加氢脱硫反应级数也接近于 1; 而对于较宽的馏分, 由于其中含硫化合物的组成比较复杂, 有的易于反应, 有的则不易反应, 这样其表观反应级数便在 1 与 2 之间。


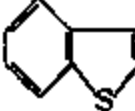
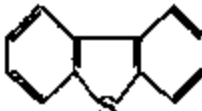
研究还表明, 含硫化合物的加氢反应速率与其分子结构有密切联系, 其反应速率一般按如下顺序依次增大:

噻吩 < 四氢噻吩  $\approx$  硫醚 < 二硫化物 < 硫醇。

并且, 随着含硫化合物分子中环烷环和芳香环数目的增加, 它的加氢反应速率是下降的, 这种现象可能是由于空间位阻所致。表 11-1-6 中的数据就是一个例子。




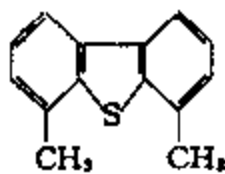
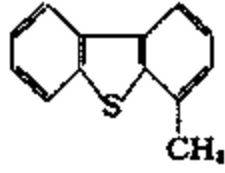


表 11-1-6 若干硫杂环化合物的反应速率常数  
(300℃, 7.1MPa, Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂)

硫杂环化合物	表观一级反应速率常数, L/g 催化剂 · s
	$1.38 \times 10^{-3}$
	$8.11 \times 10^{-4}$
	$6.11 \times 10^{-5}$

此外,还可以从表 11-1-7 中看出,在不同位置上甲基取代的二苯并噻吩的反应性能有很大差别,当甲基靠近噻吩环的硫原子时,其加氢脱硫反应速率要减慢一个数量级。

表 11-1-7 在不同位置上甲基取代二苯并噻吩的反应速率常数  
(300℃, 10.2MPa, CO-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂)

甲基取代二苯并噻吩	表观一级反应速率常数, L/g 催化剂 · s
	$7.38 \times 10^{-5}$
	$6.72 \times 10^{-5}$
	$3.53 \times 10^{-5}$
	$4.92 \times 10^{-5}$
	$6.64 \times 10^{-6}$

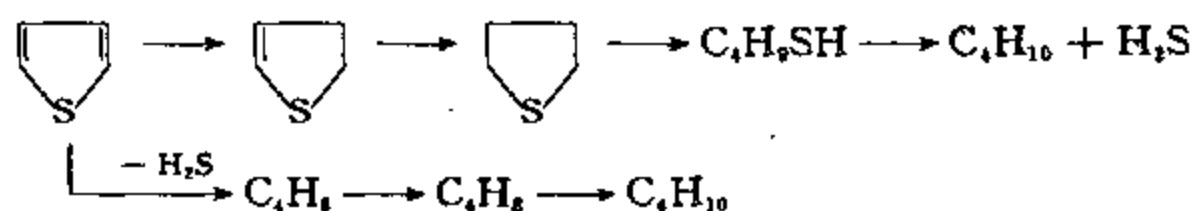
#### (4) 加氢脱硫反应历程

硫醇、硫醚及二硫化物的加氢脱硫反应历程比较简单。硫醇中的 C—S 键断裂同时加氢即得烷烃及 H<sub>2</sub>S。硫醚在加氢时先生成硫醇,然后再进一步脱硫。二硫化物在加氢条件下首先发生 S—S 键断裂反应生成硫醇,进而再脱硫。

噻吩及其衍生物由于其中硫杂环的芳香性,所以特别不易氢解,导致石油馏分中的噻吩硫

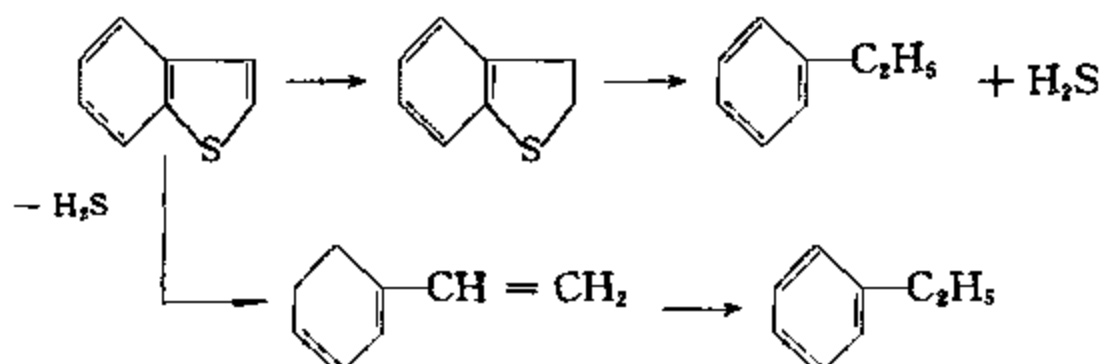
要比非噻吩硫难以脱除得多。因而对于噻吩及其衍生物的加氢脱硫进行了大量的研究,结果表明它们的反应历程是比较复杂的。

噻吩的加氢脱硫可能有如下两个途径:

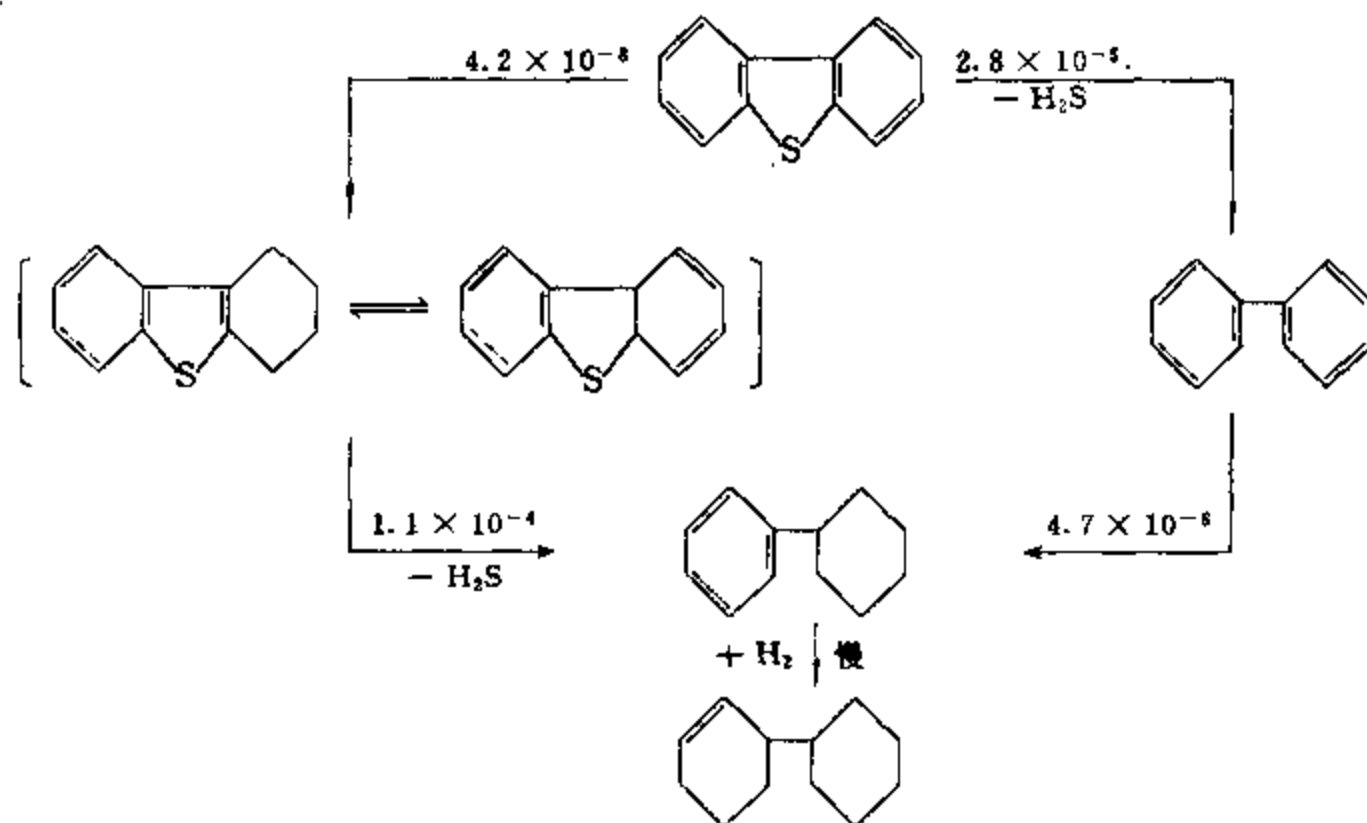


一个途径是先使环上的双键加氢饱和,然后再开环脱硫生成烷烃;另一个途径是先开环脱硫生成二烯烃,随后二烯烃再加氢成烷烃。一般认为这两种反应途径同时存在。

苯并噻吩的加氢脱硫比噻吩困难些,它的反应历程同样也有两个途径:



至于二苯并噻吩(硫茚)的加氢脱硫则比苯并噻吩还要困难,据研究,其分应途径为:



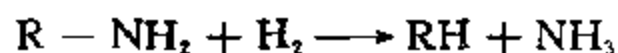
式中的数字表示在 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂存在下及 300℃、10.2MPa 下的表观一级反应速率常数[L/g 催化剂·s]。从这一反应历程看,主要反应是二苯并噻吩中 C-S 键断裂脱硫化氢生成联二苯,而芳香环先加氢再脱硫化氢的反应速率要慢得多,两者相差 600 多倍。至于第二个苯环的加氢则更慢,所以主要产物是联二苯和环己基苯。

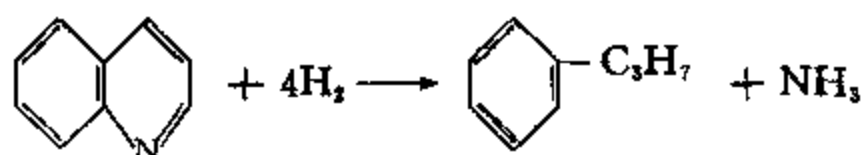
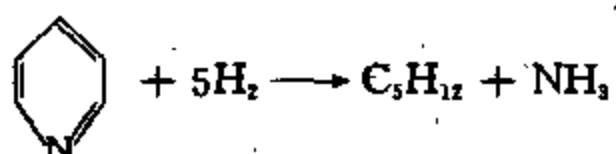
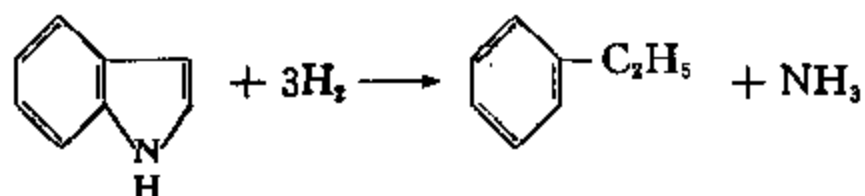
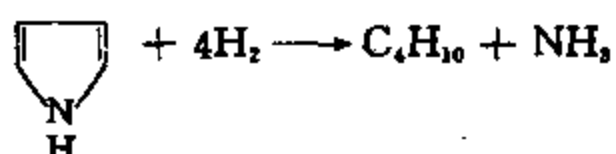
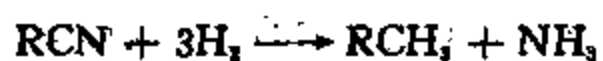
## 2. 加氢脱氮

如前所述,我国的原油中一般含硫较少而含氮较多,因此,对加氢脱氮应更加关注。

### (1) 加氢脱氮反应

石油馏分中的含氮化合物主要是吡咯类和吡啶类的氮杂环化合物,也含有很少量的胺类和腈类,它们经加氢脱氮后产生烃类和氨,例如:




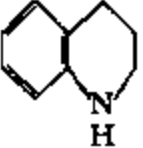

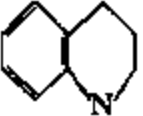

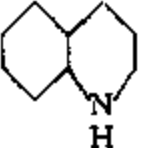

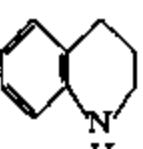
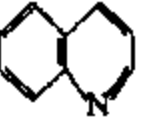
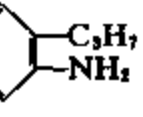

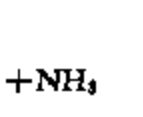


由于吡咯和吡啶环都具有芳香性,其结构相当稳定,所以此类化合物中的氮是较难脱除的。

## (2) 加氢脱氮反应的热力学

从表 11-1-2 可见,C=N 双键的键能比 C—N 单键键能要大一倍,所以吡咯环和吡啶环都要首先加氢饱和,然后进而发生 C—N 键氢解反应。

表 11-1-8 喹啉和吲哚的加氢、氢解及脱氮反应的平衡常数及反应热

反 应	lgK <sub>p</sub>		Δ <sub>r</sub> H <sub>m</sub> <sup>0</sup> kJ/mol
	300℃	400℃	
 + 2H <sub>2</sub> ⇌ 	-1.4	-3.2	-134
 + 2H <sub>2</sub> ⇌ 	-0.7	-3.0	-172
 + 3H <sub>2</sub> ⇌ 	-2.8	-5.4	-193
 + 3H <sub>2</sub> ⇌ 	-3.5	-5.6	-155
 + H <sub>2</sub> ⇌ 	4.3	3.0	-96
 + 2H <sub>2</sub> ⇌  + NH <sub>3</sub>	6.3	7.9	-117

续表 11-1-8

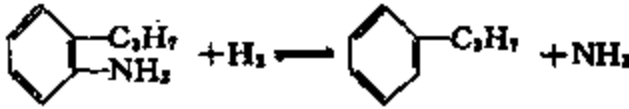
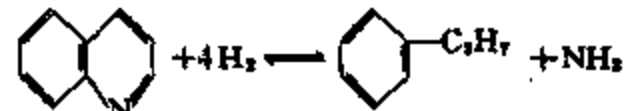
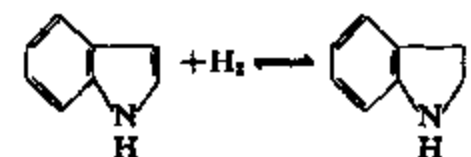
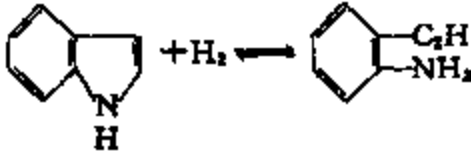
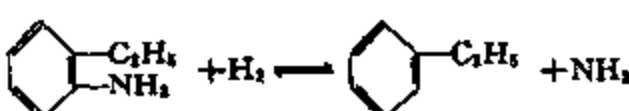
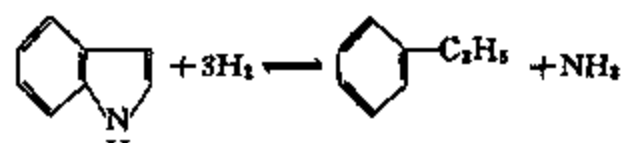
反 应	lgK <sub>p</sub>		$\Delta_r H_m^\circ$ kJ/mol
	300℃	400℃	
	6.0	5.6	-29
	7.0	3.3	-272
	-2.7	-3.3	-46
	4.7	3.3	-105
	5.8	5.0	-59
	7.8	5.0	-205

表 11-1-8 所列为若干氮杂环化合物加氢脱氮反应的平衡常数及反应热。数据表明,吡咯环和吡啶环饱和反应的平衡常数均小于 1,同时由于此反应是放热的,所以其平衡常数随温度的升高而减小。而氢解反应和总的加氢脱氮反应的平衡常数则都是大于 1 的。

### (3) 加氢脱氮反应的动力学

各类含氮化合物中胺类是最容易加氢脱氮的,而吡咯和吡啶环上的氮是较难脱除的。这一点从表 11-1-9 可以清楚地看出。表中的数据还说明,喹啉在较低的温度下其脱氮率很低,只有在较高的温度下脱氮才比较完全。

表 11-1-9 各种含氮化合物的加氢脱氮转化率  
(压力:8MPa;空速:1h<sup>-1</sup>;催化剂:Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

含氮化合物	加氢脱氮转化率, %		
	350℃	400℃	450℃
丙 胺	92.7	98.9	99.4
苯 胺	94.3	99.6	99.7
苯 胺	27.8	94.4	99.6
邻-甲苯胺	28.7	86.9	98.8
异喹啉	63.8	87.6	96.2
喹 啉	9.5	35.8	96.4

据研究,单体含氮化合物的加氢脱氮也属于表观一级反应。表 11-1-10 所列为几种与芳香环并合的吡啶类化合物的加氢脱氮反应速率常数。由表可见,虽然所并合的芳香环数不一样,

但其反应速率相差不大。由表 11-1-11 可见,喹啉与各种取代位置不同的二甲基喹啉的加

表 11-1-10 若干碱性氮杂环化合物的加氢脱氮反应速率常数

(376℃, 13.6MPa, Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂)



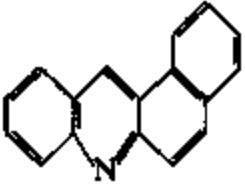
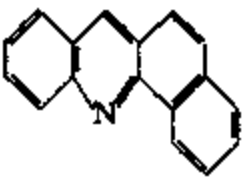
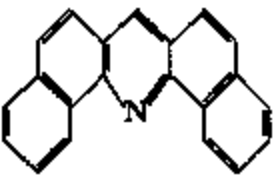
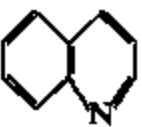


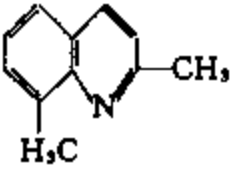
化合物	表观一级反应速率常数, L/g 催化剂 · s
	$9.39 \times 10^{-4}$
	$6.56 \times 10^{-4}$
	$5.72 \times 10^{-4}$
	$4.03 \times 10^{-4}$
	$1.41 \times 10^{-3}$

表 11-1-11 喹啉及二甲基喹啉的加氢脱氮反应速率常数

(350℃, 3.4MPa, Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂)

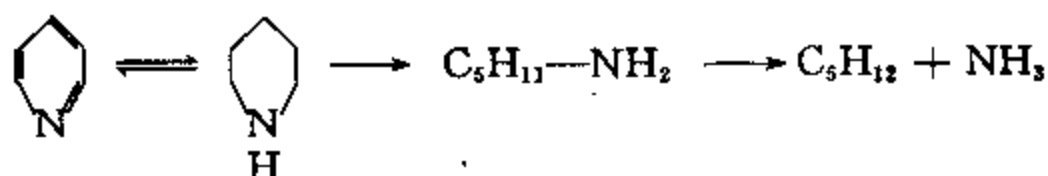
化合物	表观一级反应速率常数, L/g 催化剂 · s
	$3.81 \times 10^{-5}$
	$3 \times 10^{-5}$
	$2 \times 10^{-5}$
	$3 \times 10^{-5}$

氢脱氮反应速率很接近,这表明甲基并不明显阻碍其反应。看来这可能是由于氮原子并没有在催化剂上发生端连吸附,而是通过芳香性环结构的  $\pi$  键而吸附的。

有研究表明,非碱性和碱性含氮化合物的加氢脱氮速率是相近的,如在同样条件下,吡啶及喹啉的表现一级反应速率常数相应为  $4.19 \times 10^{-5}$ 、 $3.81 \times 10^{-5}$  [L/g 催化剂 · s]。

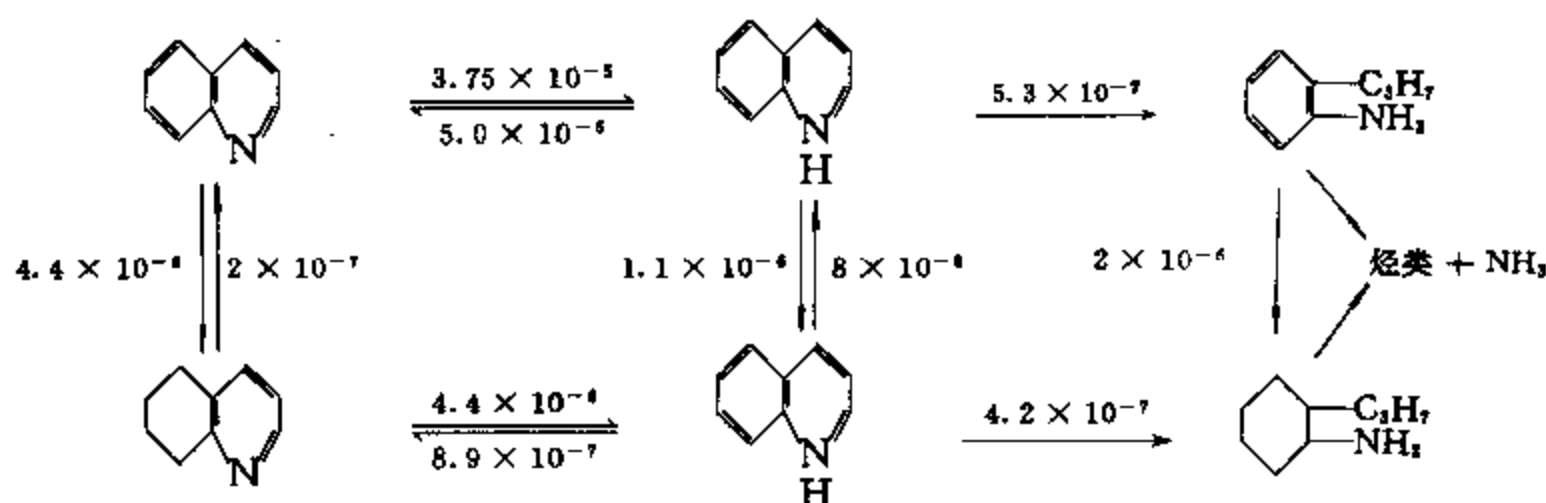
#### (4) 加氢脱氮反应历程

经研究,吡啶的加氢脱氮的反应历程可能如下:



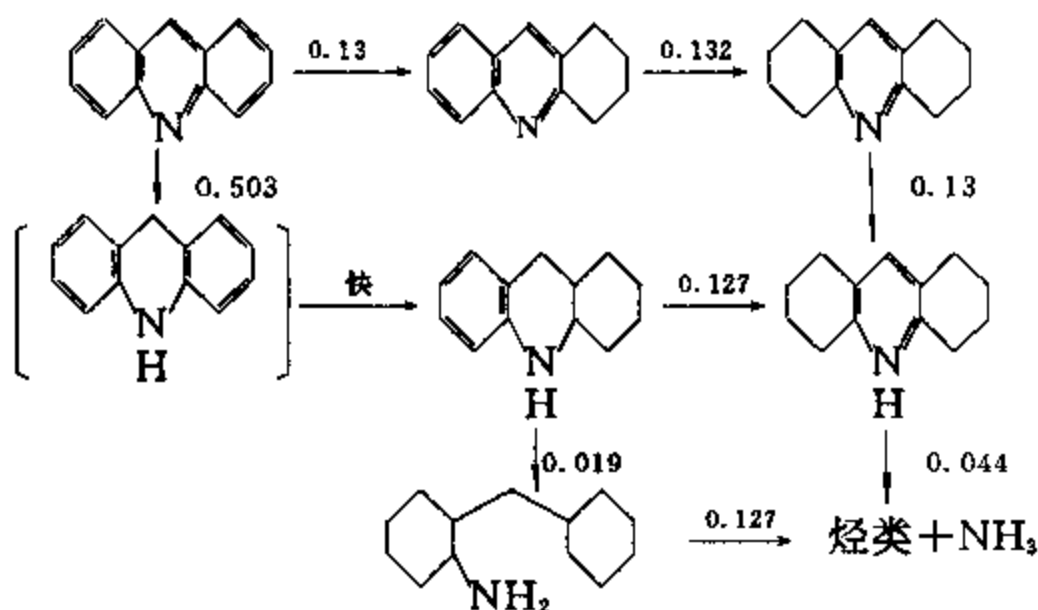
这一历程中,吡啶加氢生成哌啶的反应很快达到平衡,正戊胺脱氮反应也很快,而哌啶中C—N键断裂变成正戊胺的反应则很慢,是整个吡啶加氢脱氮反应的控制步骤。

对于喹啉的加氢脱氮,国内外进行了大量的研究。不少学者认为其反应历程如下:



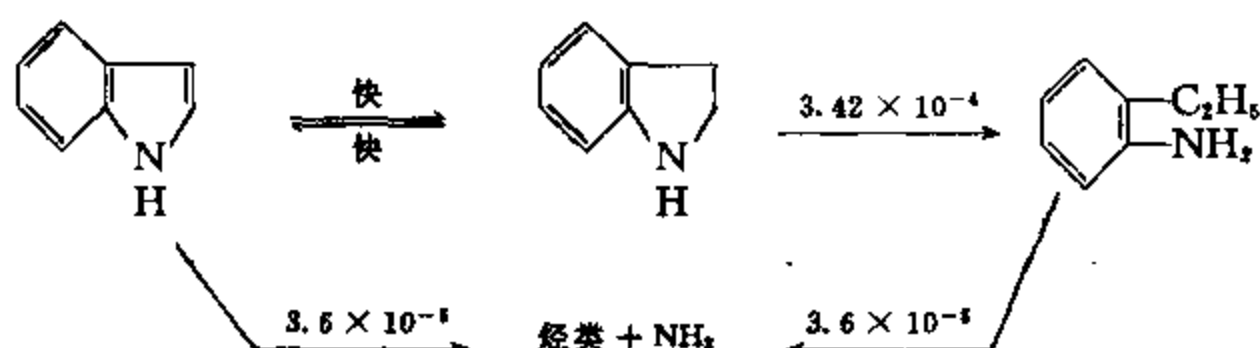
网络中的数字表示 375℃ 下的表现一级反应速率常数 [mol/g 催化剂 · s]。喹啉加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉的反应比生成 5,6,7,8-四氢喹啉的反应要快得多。1,2,3,4-四氢喹啉氢解生成邻丙基苯胺的反应则比加氢生成十氢喹啉的反应要慢,因而,氮的脱除主要是通过十氢喹啉进行的。

吡啶加氢脱氮反应历程就更加复杂,可表示如下:



网络中的数字表示在 367℃、13.7MPa 下的表观一级反应速率常数[g/g 催化剂·s]。吡啶的加氢脱氮需要比喹啉更高的压力,当起始摩尔浓度相同时,吡啶在氢分压 13.6MPa 下才能达到与喹啉在氢分压 3.4MPa 下同样的反应速率。吡啶的反应历程与喹啉的有相似之处,其吡啶环的加氢速率比其它环的加氢速率更大。

吡啶的反应历程如下:

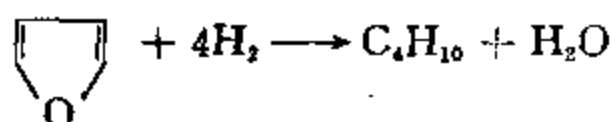
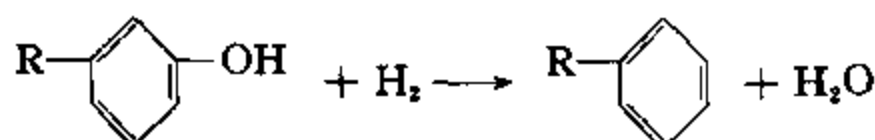
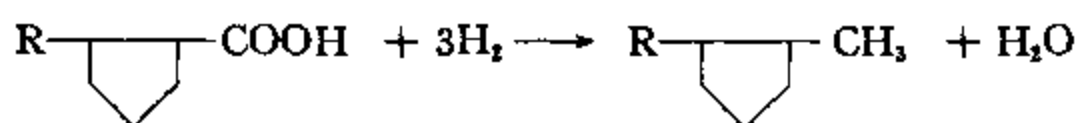


网络中的数字表示在 350℃ 下的表观一级反应速率常数[L/g 催化剂·s]。吡啶加氢为二氢吡啶的反应速率是很大的,可迅速达到平衡。与上述吡啶类化合物不一样,吡咯类的反应产物中未发现芳香环已被饱和的含氮化合物。

综上所述,吡啶类和吡咯类含氮化合物加氢脱氮的共同特点是其氮杂环首先加氢饱和,然后 C—N 键氢解断裂生成胺类,最后再脱氮放出 NH<sub>3</sub>。

### 3. 加氢脱氧

石油中各类含氧化合物的加氢脱氧的反应主要有:



其中以呋喃的加氢脱氧最为困难。

表 11-1-12 所列为几种有机含氧化合物加氢脱氧反应的平衡常数和反应热。

环烷酸在加氢条件下进行脱羧基或羧基转化为甲基的反应。

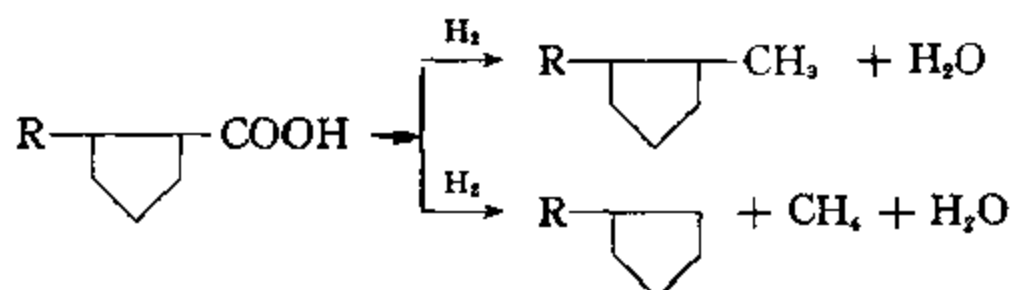


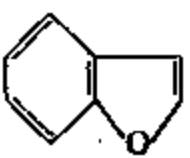

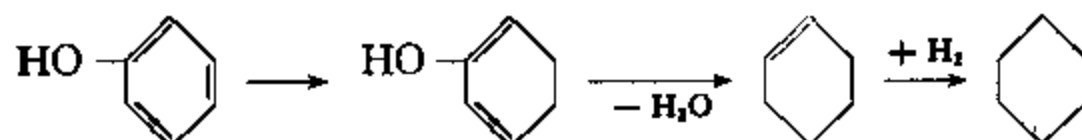


表 11-1-12 几种有机含氧化合物加氢脱氧反应的平衡常数和反应热

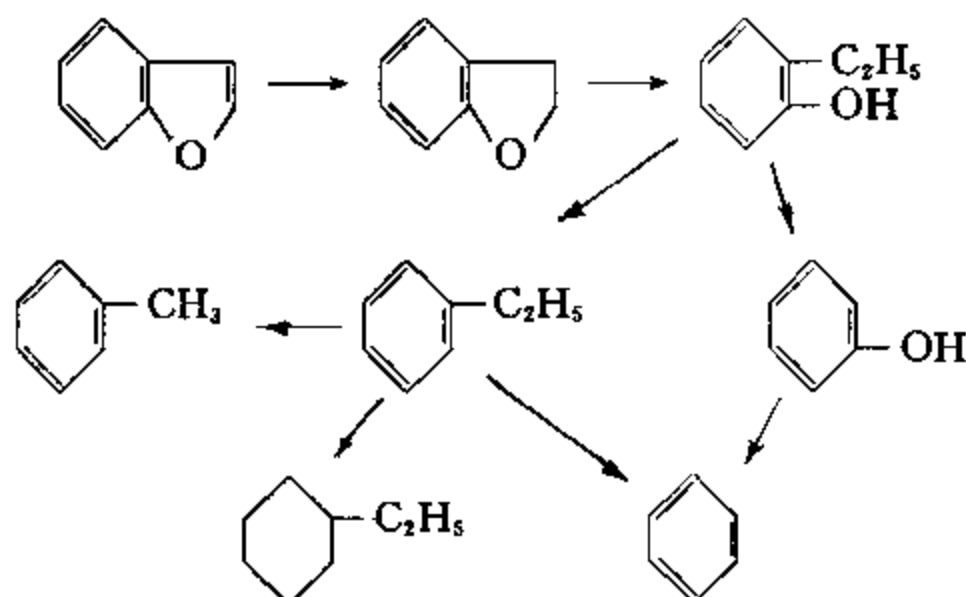
反 应	lgK <sub>p</sub>		ΔH <sub>p</sub> <sup>o</sup> kJ/mol
	350℃	400℃	
 + 4H <sub>2</sub> ⇌ n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> O	11.4	9.2	-352
 + 2H <sub>2</sub> ⇌ n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> O	11.4	10.2	-84
 + 3H <sub>2</sub> ⇌  + H <sub>2</sub> O	10.0	9.3	-105

酚类的脱氧比羧酸的要困难些,苯酚中的 C—O 键由于氧上的孤对电子与苯环共轭而不易氢解,其反应历程可能是:



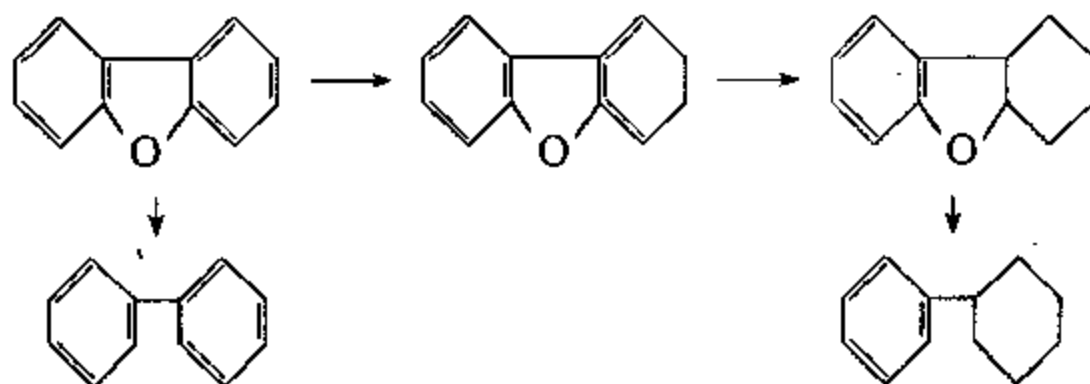
经研究,呋喃类化合物比羧酸和酚类难以加氢脱氧。如苯并呋喃的相对反应速率常数为 1.0,那么 4-甲基酚、2-甲基酚及 2-苯基酚的相应为 5.2、1.2 及 1.4,而二苯并呋喃的则仅为 0.4。

有人提出苯并呋喃的下列加氢脱氧反应历程:



此反应网络中,苯并呋喃中的呋喃环首先加氢饱和,然后再脱氧,并不象苯并噻吩那样可以直接脱硫生成乙基苯。

二苯并呋喃的加氢脱氧反应历程大致如下:





#### 4. 加氢脱金属

石油中的微量金属是与硫、氮、氧等杂原子以化合或络合状态存在的,所以在加氢脱硫、脱氮、脱氧的同时,也会脱去金属。

催化重整原料中如含有砷、铅、铜等杂质,将会使铂催化剂中毒。这些杂质是以元素有机化合物形式存在,在加氢的条件下元素有机化合物分解,砷等便会沉积于催化剂表面上,而从油中除去。

前已述及,渣油或其脱沥青油中的镍和钒对催化裂化催化剂也是很有害的。这两种金属在石油中部分以与卟啉等杂原子化合物形成的螯合物形式存在。

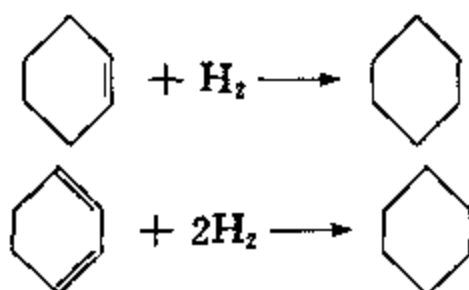
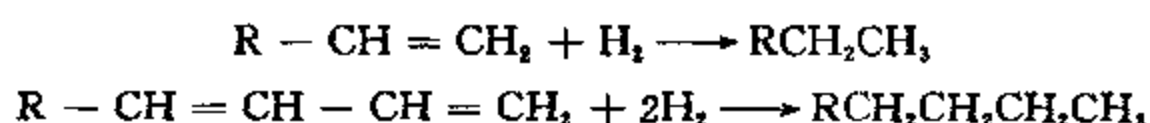
有人认为金属卟啉脱金属反应的第一步是外围双键加氢使卟啉活化,第二步是分子分裂并脱除金属,形成金属沉积物。据研究,镍卟啉和钒卟啉的加氢脱金属反应的表现级数是随温度的升高而增大的,见表 11-1-13。在 320℃ 时约为 0.5 级,而当温度高于 360℃ 时则为表观一级,其反应活化能都为 90kJ/mol 左右。研究还表明,在加氢过程中镍比钒更难以脱除。

表 11-1-13 不同温度下镍卟啉及钒卟啉加氢脱金属反应表现级数  
(6.9MPa, Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂)

镍卟啉加氢脱镍		钒卟啉加氢脱钒	
温度,℃	反应级数	温度,℃	反应级数
275	0.3	275	0.1
320	0.5	321	0.5
350	1.0	349	0.6
357	0.9	357	0.9
366	0.9	368	0.9
380	0.9	379	0.9

#### 5. 不饱和烃的加氢

石油热加工产物中含有相当多的烯烃和二烯烃,其性质不稳定,借助加氢可使其双键饱和,其反应如下:



烯烃的加氢也是很强的放热反应,其热效应约为-120kJ/mol。

此外,在加氢精制过程中,稠环芳烃也会发生部分加氢饱和反应,但由于加氢精制的反应条件一般比较缓和,所以其转化率较低。而在加氢裂化的较苛刻的反应条件下,稠环芳烃的加氢转化率就显著较高,这一点将于本章第二节中较详细地叙述。

加氢精制的上述各类反应的反应速率一般认为是按下列顺序依次降低:

脱金属>二烯烃饱和>脱硫>脱氧>单烯烃饱和>脱氮>芳烃饱和

实际上,如表 11-1-14 所示,各类化合物中因结构不同其反应活性仍会有相当大的差别。但总

的来看,加氢脱氮比加氢脱硫要困难得多。

尚须指出,上述反应规律一般都是用单体模型化合物进行研究得出的结果,而实际上在石油馏分中这些烃类和非烃化合物是同时存在。在这样复杂的混合物中,各类化合物的加氢反应是相互有影响的,有的是促进而有的则是抑制,这就需要对不同组成的混合物体系分别进行考察。例如,研究发现,碱性含氮化合物(如喹啉等)的存在会显著抑制含硫化合物(如噻吩等)的加氢脱硫反应;而含硫化合物加氢后生成的  $H_2S$  则会促进 C—N 键的氢解。

表 11-1-14 各类化合物加氢反应的相对反应速率常数  
(344℃, 4.86MPa, Co—Mo/ $Al_2O_3$  催化剂)

化 合 物	相对反应速率常数	化 合 物	相对反应速率常数
烃 类		含氮化合物	
2-甲基萘	1.0	吲 哚	0.9
2,3-二甲基萘	1.4	邻乙基苯胺	1.1
含硫化合物		噻 吩	1.3
二苯并噻吩	3.6	含氧化合物	
苯并噻吩	3.4	苯并呋喃	1.0
苯硫酚	$\geq 10$	二苯并呋喃	0.4
硫 醚	$> 50$	2-苯基苯酚	1.4
		2-苯基-1-环己醇	$\geq 10$
		对-甲酚	5.2

### 三、加氢精制催化剂

#### 1. 加氢精制催化剂的组成

加氢精制催化剂一般都是负载型的,是由载体浸渍上活性金属组分而制成。

##### (1) 活性组分

加氢精制催化剂的活性组分一般是过渡金属元素及其化合物。它们包括 VIB 族的钼、钨以及 VIII 族的钴、镍、铁、钨、铂。这些金属元素都具有未充满的 d 电子轨道,同时,它们又都具有体心或面心立方晶格或六方晶格,也就是说从电子特性和几何特性上均具备作为活性组分的条件。目前,工业上常用的加氢精制催化剂是以钼或钨的硫化物为主催化剂,以钴或镍的硫化物为助催化剂所组成的。

由表 11-1-15 可以看出,钼或钴单独存在时其催化活性都不高,而两者同时存在时互相协同,表现出很高的催化活性。所以,目前加氢精制的催化剂几乎都是由一种 VIB 族金属与一种 VIII 族金属组合的二元活性组分所构成。其活性组分的组合可以有 Co—Mo, Ni—Mo, Ni—W, Co—W 等,它们对各类反应的活性是不一样的,其一般顺序如下:

对加氢脱硫: Co—Mo  $>$  Ni—Mo  $>$  Ni—W  $>$  Co—W;

对加氢脱氮: Ni—W  $>$  Ni—Mo  $>$  Co—Mo  $>$  Co—W;

对加氢脱氧: Ni—W  $\approx$  Ni—Mo  $>$  Co—Mo  $>$  Co—W;

对加氢饱和: Ni—W  $>$  Ni—Mo  $>$  Co—Mo  $>$  Co—W

所以,最常用的加氢脱硫催化剂是 Co—Mo 型的,而对于含氮较多的原料则需选用 Ni—Mo 或 Ni—W 型的加氢精制催化剂。

现也有用 Ni-Co-Mo, Ni-W-Mo 等三组元作为加氢精制催化剂活性组分的。

表 11-1-15 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Co、Mo 单独存在时加氢脱硫效果的比较

在催化剂中含量, m%		脱硫率, m%
CoO	MoO <sub>3</sub>	
19.0	0	31
4.9	15.0	92
0	20.2	41

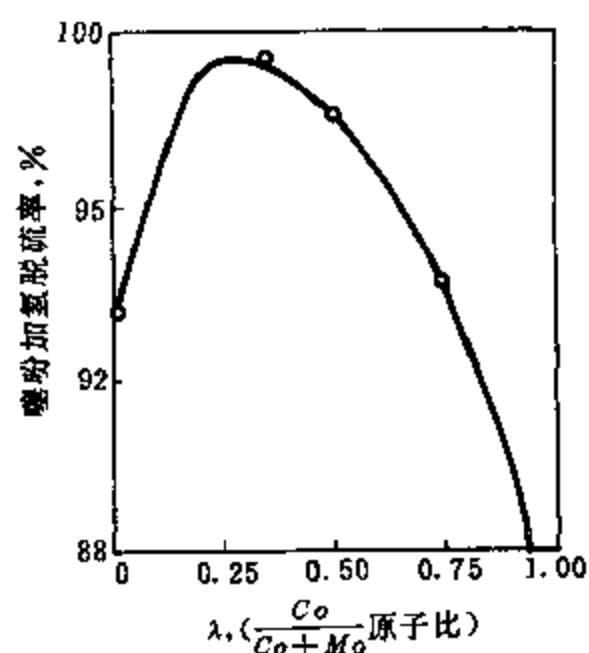


图 11-1-2 噻吩加氢脱硫与催化剂的  $\lambda$  的关系  
350℃, 4MPa, Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂

研究发现,加氢精制催化剂中所含 VB 金属与 VII 族金属的比例对其活性有显著的影响,图 11-1-2 所示为 Co-Mo 催化剂的金属原子比值  $\lambda$  与噻吩加氢脱硫转化率的关系。其中的  $\lambda$  的含义为

$$\lambda = \frac{\text{VII 族金属}}{\text{VB 族金属} + \text{VII 族金属}}, \text{原子比}$$

由图可见,噻吩加氢脱硫的转化率先是随  $\lambda$  的增大而提高,达到一最高值后又随  $\lambda$  的增大而降低,这说明对于二元金属组合,其  $\lambda$  有一最佳值。研究结果表明,无论使用何种金属组合,无论进行何种加氢反应,其转化率总是在  $\lambda$  为 0.25 ~ 0.40 处呈现一最大值。

提高活性组分的含量,对提高催化剂的活性是有利的,但是存在着一定的

限度。当金属含量增加到一定程度后,若再增加,其活性提高的幅度减少,相对于催化剂成本的提高,就显得不经济了。一般认为,加氢精制催化剂中活性金属氧化物的含量以 15~25m% 为宜,其中 CoO 或 NiO 约为 3~6m%, MoO<sub>3</sub> 约为 10~20%。

为了改善加氢精制催化剂的某方面性能,有时还需添加一些其它物质。如在 Ni-Mo 催化剂中加入磷,可以显著提高其加氢脱氮活性,表 11-1-16 中所列即为一例。

表 11-1-16 Ni-Mo 型加氢精制催化剂中添加磷的影响  
(320℃, 6.6MPa)

催 化 剂	Ni-Mo	Ni-Mo-P
化学组成, m%		
MoO <sub>3</sub>	17.0	19.0
NiO	3.1	3.8
P	—	1.34
相对脱氮活性	72	100

## (2) 载 体

γ-氧化铝是加氢精制催化剂最常用的载体。一般加氢精制催化剂要求用比表面积较大的

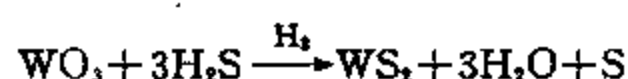
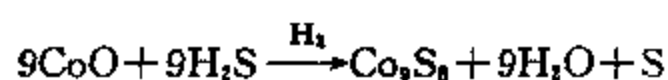
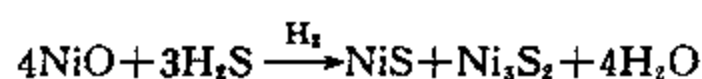
氧化铝,其比表面积达  $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔体积在  $0.5 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  之间。氧化铝中包含着大小不同的孔,一般将孔直径小于  $2.0 \text{ nm}$  的称为细孔,孔直径在  $2.0 \sim 50 \text{ nm}$  之间的称为中孔,大于  $50 \text{ nm}$  的则称为粗孔。不同氧化铝的孔径分布是不同的,这取决于制备的方法和条件。有的氧化铝孔径分布范围较窄、比较集中,有的则分布较宽,也有的具有两个比较集中的孔分布区,即所谓双峰型的分布。对于馏分油的加氢精制多选用孔径小的氧化铝,而对于渣油的加氢精制则宜选用孔径在中孔区和粗孔区都比较集中的双峰型孔径分布的氧化铝。

加氢精制催化剂用的氧化铝载体中,有时还加入少量(约  $5\text{m}\%$ )的  $\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_2$  可抑制  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶粒的增大,提高载体的热稳定性。若将  $\text{SiO}_2$  含量增至  $10 \sim 15\%$ ,则可使载体具有一定的酸性,从而可促进  $\text{C-N}$  键的断裂,提高催化剂的脱氮能力。此外,也有在氧化铝载体中加入少量沸石分子筛的。

## 2. 加氢精制催化剂的预硫化

研究表明,钴、镍、钼、钨的氧化物并不具有加氢活性,只有以硫化物状态存在时才具有较高的加氢活性。由于这些金属的硫化物易于氧化不便运输,所以目前加氢精制催化剂都是以其氧化态装入反应器,然后再在反应器内将其转化为硫化态,这个所谓预硫化过程是必不可少的。

上述催化剂中金属的硫化反应是很复杂的,可大体表示如下:



在预硫化过程中最关键的问题,就是要避免催化剂中活性金属氧化物与硫化氢反应前被热氢还原。因为被还原生成的金属态钴、镍及钼的低价氧化物(如  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoO}_2$ )较难与硫化氢反应转化为硫化物,而金属态的钴和镍又易于使烃类氢解并加剧生焦,从而降低催化剂的活性和稳定性。

加氢精制催化剂的预硫化过程一般是将含硫化合物加入原料油中进行的,如原料油本身含硫很高,也可依靠其自身硫化。我国常用的硫化剂是二硫化碳,也有用二甲基二硫化物、正丁基硫醇和二甲基硫醚的,它的硫含量及分解温度见表 11-1-7。

表 11-1-17 常用硫化剂的性质

硫化剂	硫含量, $\text{m}\%$	分解温度, $^{\circ}\text{C}$
$\text{CS}_2$	84.2	175
$\text{CH}_3\text{SSCH}_3$	68.1	200
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	34.7	225
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	51.1	250

此类催化剂预硫化的速度和程度与硫化温度有密切的关系。硫化速度随温度升高而增加,而每个温度下催化剂的硫化程度有一极限值,达到此值后即使再延长时间,催化剂上的硫含量也不会明显增加。这说明催化剂上存在着硫化难易程度不同的活性组分。工业上,加氢精制催化剂预硫化的温度一般在  $230 \sim 280^{\circ}\text{C}$ ,如表 11-1-18 所示,预硫化温度过高对催化剂的活性不

利。

表 11-1-18 预硫化温度对加氢精制催化剂活性的影响

预硫化 温度 ℃	催化剂 A		催化剂 B	
	加氢脱硫 相对活性, %	加氢脱氮 相对活性, %	加氢脱硫 相对活性, %	加氢脱氮 相对活性, %
270	138	103	101	122
300	132	103	107	118
330	127	101	105	119
370	120	101	89	108

### 3. 加氢精制催化剂的失活及再生

加氢精制催化剂在运转过程中产生的积炭是使催化剂暂时失活的主要原因。加氢精制过程中, 难免也伴随着聚合、缩合等副反应, 特别是当加工含有较多的烯烃、二烯烃、稠环芳烃和胶状沥青状物质的原料时更是如此。这些副反应形成的积炭逐渐沉积于催化剂表面, 覆盖其活性中心, 从而导致催化剂活性的不断下降。一般讲, 加氢精制催化剂上的积炭达 10~15m% 时, 就需要再生。

此外, 原料中尤其是重质原料中某些金属元素会沉积于催化剂上, 堵塞其微孔, 促使加氢精制催化剂永久性失活。

加氢精制催化剂上的积炭可以通过烧焦而除去, 以基本恢复其活性。但须指出, 在烧焦的同时, 金属硫化物也要发生燃烧, 所以释放的热量是很大的, 见表 11-1-19。如不加控制, 再生温度就会太高。而过高的再生温度会造成活性金属组分的熔结, 从而导致催化剂活性的降低甚至丧失; 此外也会使载体的晶相发生变化, 晶粒增大, 表面积缩小。当有蒸汽存在时, 在高温下上述变化更为严重。而再生温度过低, 则会使催化剂上积炭燃烧不完全, 或燃烧时间过长。实践证明, 加氢精制催化剂的最高再生温度一般都控制在 450~480℃ 范围内。

催化剂再生时, 采用在惰性气体中加氧的方法进行。氧含量从 0.5% 逐渐提高到 1.0%。所用的惰性气体可以是蒸汽也可以是氮气, 其中以用氮时恢复活性效果较好, 再生速度也较快。

表 11-1-19 加氢精制催化剂再生的反应热

反 应	$\Delta H_m^\circ$ , kJ/mol
$\text{MoS}_2 + \frac{7}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2$	-1106
$\text{CoS} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CoO} + \text{SO}_2$	-448
$\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	-394
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-247

### 4. 加氢精制催化剂的作用机理

由 VB 族和 VI 族金属硫化物构成的加氢精制催化剂, 虽已长期广泛应用, 但对其作用机理迄今尚无定论。此处仅以 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂为例, 介绍一些学者的代表性看法。

对于 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中的 MoS<sub>2</sub> 一般都认为是层状结构的晶体, 其中阳离子处于两

个被硫离子紧密填充层之间,其单个晶粒的层数并不多。研究表明,这些晶粒的边和角以及缺陷处在催化过程中起决定性作用。至于其中 Co 的位置以及 Co 与 Mo 的联结方式,则有下列种种不同的看法:

(1) 夹层插入模型 认为 Co 插入到  $\text{MoS}_2$  晶体的夹层之间。

(2) 接触模型 认为 Co 以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  形态附着在  $\text{MoS}_2$  外层表面上,通过两者的相互接触而起作用。

(3) 边面插入模型 认为 Co 插在  $\text{MoS}_2$  层状结构的边面处,而不是插在夹层面间,这样 Co 和 Mo 才能起协同作用。

(4) Co-Mo-S 相模型 认为 Co 既不是简单插入也不是单纯的接触,而是 Co、Mo、S 以一定的原子比形成一种活性相,从而起催化作用。

也可能如图 11-1-3 所示,几种情况同时存在。此外,Co 还有一部分可能以铝酸钴的形态存在于氧化铝载体中。

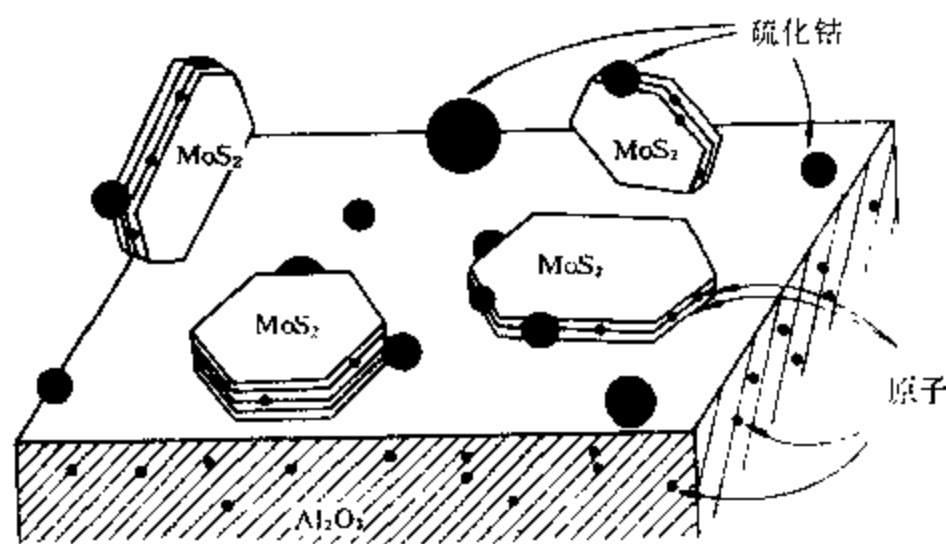


图 11-1-3 Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂结构示意图

对于噻吩在 Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上的加氢脱硫,有人认为是噻吩分子中的硫原子进入  $\text{Mo}_2\text{S}$  晶体的硫空穴中,似乎是“站立”在其表面上,然后再由于氢的作用而脱硫。

而另一种看法认为噻吩分子是由于其具有芳香性的杂环结构的  $\pi$  电子的共轭效应而“平躺”在催化剂的表面,然后再进行加氢脱硫。还有一种看法则认为噻吩分子既因  $\pi$  电子共轭而平躺于催化剂的表面,而同时其分子中的硫原子又处于与 Mo 相连的  $-\text{SH}$  基的作用下,因此噻吩的加氢脱硫是这两方面协同作用的结果。

#### 5. 加氢精制催化剂的品种

我国抚顺石油化工研究院及石油化工科学研究院等研制了一系列适合我国原油特点的加氢精制催化剂,其主要牌号及组成见表 11-1-20。

#### 四、加氢精制的影响因素

加氢精制的操作条件范围很宽,须根据原料类型、要求的精制程度、氢的纯度以及从经济合理的角度来选定。

工业上,其大体范围是:

反应压力	1.5~17.5MPa
反应温度	280~420℃
空间速度	0.1~12h <sup>-1</sup>
氢油比	50~1000m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>

##### 1. 反应压力

由于加氢是个体积缩小的反应,所以从热力学看,加压对于化学平衡是有利的。同时,在加

压下, 催化剂表面上反应物和氢的浓度都增大, 其反应速度也随之加快。

表 11-1-20 我国加氢精制催化剂

牌 号	金属组分	载体
3641	Co-Mo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
3665	Ni-Mo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
3761	Co-Ni-Mo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
3822	Ni-Mo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
481	Ni-Mo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
481-2B	Ni-Mo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-P}$
481-3	Co-Ni-Mo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
FH-5	Ni-Mo-W-助剂	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
CH-2	Co-Mo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
CH-3	Ni-Mo	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
CH-6	Ni-Mo-W	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
RN-1	Ni-W-助剂	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

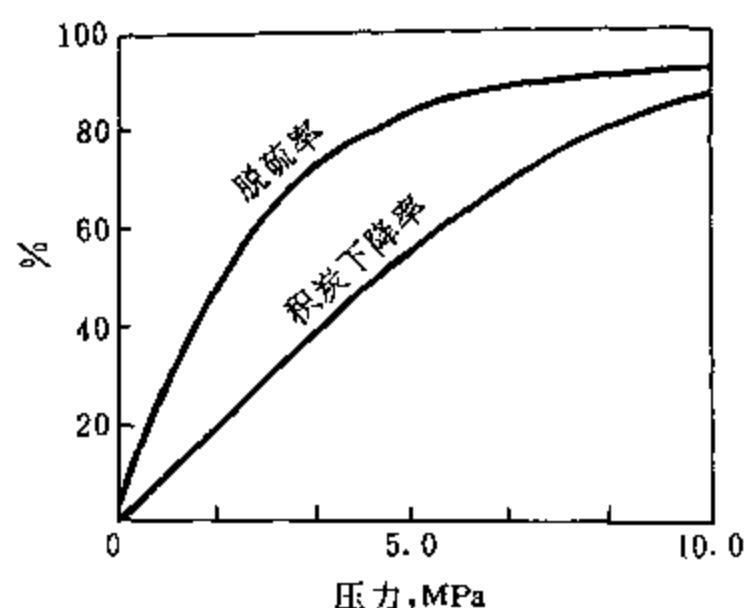


图 11-1-4 压力对催化裂化原料油加氢脱硫率及催化剂积炭的影响

反应压力的选择主要取决于原料和补充氢的纯度。一般来说, 随着原料沸点范围的升高, 其中的非烃化合物的结构愈趋复杂, 这就需要更高的压力才能脱除其中的杂原子, 并且抑制催化剂因积炭而过快失活。

需要指出的是, 这里起作用的是氢分压而不是总压, 所以补充氢的纯度越高, 要达到一定的氢分压其总压也就越低。

轻油加氢精制的操作压力一般为 1.5~2.5MPa, 而其氢分压仅为 0.6~0.9MPa, 两者的差别主要是由于存在着较高的轻油蒸气分压所致。柴油馏分加氢精制的压力一般为 3.5~8.0MPa, 其中氢分压约为 2.5~7.0MPa。而减压渣油加氢精制所需的压力则高达 12~17.5MPa, 其氢分压约为 10~15MPa。

如图 11-1-4 所示, 在正常温度范围内, 升高氢压能提高加氢精制反应的深度及降低催化剂积炭速度。但是, 压力也不能太高, 过高的氢分压并不能显著提高精制效果反而使过多的氢气消耗在芳香环的饱和上, 从而增加成本。

## 2. 反应温度

如前所述, 加氢是强放热反应, 所以从化学平衡的角度看, 过高的温度对反应是不利的。例如噻吩的加氢脱硫在 900K 时的  $\lg K_p$  已为负值 (-0.85), 因此一般认为噻吩加氢脱硫的极限温度约为 430℃。同时, 过高的反应温度还会由于裂化反应的加剧而降低液体收率, 以及使催化剂因积炭而过快失活。但从动力学考虑, 温度也不宜低于 280℃, 否则反应速度会太慢。此外, 由于加氢脱氮比较困难, 往往需采用比加氢脱硫更高的温度, 才能取得较好的脱氮效果, 表 11-1-21 所示即为一例。

表 11-1-21 反应温度对焦化柴油加氢精制的影响  
(反应压力: 6.0MPa; 催化剂: Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 原料油含氮 1000ppm)

反应温度, °C	300	340	360	380	400	420	440	460
液体产物的 氮含量, ppm	859	765	700	590	480	370	260	220
脱氮率, %	14.1	23.5	30.0	41.0	52.0	63.0	74.0	78.0

加氢精制的温度范围一般为 280~420℃, 对于较轻的原料可用较低的温度, 而对于较重的原料则需用较高的温度。轻油加氢精制的温度如超过 340℃ 后, 会导致生成的烯烃与 H<sub>2</sub>S 重新结合为硫醇, 反而使产物的含硫量达不到催化重整原料含硫 < 1ppm 的要求。对于润滑油的加氢补充精制, 为保证产品质量、避免裂化, 所用的温度也不能太高, 以 210~300℃ 为宜。

因为加氢反应是强烈放热的, 所以在绝热的反应器中反应体系的温度会逐渐上升。为了控制温度, 需向反应器中分段通入冷氢。

### 3. 空间速度

降低空速可使反应物与催化剂的接触时间延长、精制程度加深, 有利于提高产品质量。但过低的空速会使反应时间过长, 由于裂化反应显著而降低液体收率, 氢耗也会增大。同时, 对于一定大小的反应器, 降低空速即意味着降低其处理能力。因此, 必须根据原料性质、催化剂活性、精制深度的要求以及反应器的容积利用效率等多方面权衡选择合理的空速。

表 11-1-22 所示为使用某种催化剂时, 汽油和煤油柴油馏分中含硫化合物、含氮化合物与烯烃加氢的大致相对反应速率。由表可见, 轻重不同的馏分 and 不同类型化合物的加氢反应速率相差悬殊。从化合物类型而言, 含硫化合物的加氢比含氮化合物的要容易得多, 在煤油柴油馏分中两者的反应速率相差 70 倍。而即使化合物的类型相同, 汽油中的含氮化合物的加氢反应速度比煤油柴油中的也要大 20 倍。

表 11-1-22 不同馏分中不同类型化合物加氢的相对反应速率

化合物	相对反应速率	
	汽油馏分	煤油柴油馏分
含硫化合物	100	70
烯 烃	80	4
含氮化合物	20	1

因此, 对于轻油馏分可以用较高的空速, 如在 3MPa 压力下, 空速一般可达 2.0~4.0h<sup>-1</sup> 甚至更高。而对于柴油馏分的精制, 在压力为 4~8MPa 下, 一般空速也只能在 1.0~2.0h<sup>-1</sup> 之间。至于重质原料, 在高压下其空速一般也只能控制在 1.0h<sup>-1</sup> 甚至更低。同时, 对于含氮量高的原料则需用较低的空速, 才能得到较好的脱氮效果。

### 4. 氢油比

加氢过程中的氢油比是指进到反应器中的标准状态下的氢气与冷态(20℃)进料的体积比(m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)。

在压力、空速一定时, 氢油比影响反应物与生成物的气化率、氢分压以及反应物与催化剂的实际接触时间。较高的氢油比使原料的气化率提高, 同时也增大氢分压, 这些是有利于提高



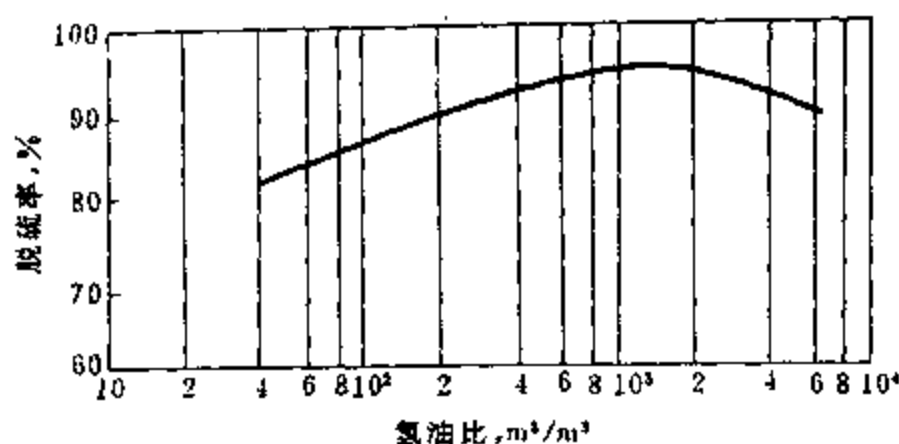


图 11-1-5 氢油比与脱硫率的关系

原料: 250~350℃直馏柴油馏分(含硫量 1.25m%)

催化剂: Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

反应条件: 5MPa, 371℃, 2.5h<sup>-1</sup>。

的积炭速度, 延长使用周期。但是, 增加氢油比也将增加氢耗和能耗。

因此, 必须根据原料的性质、产品的要求, 综合考虑各种技术和经济因素, 来选择合适的氢油比。如汽油馏分加氢精制的氢油比为 100~500 $\text{m}^3/\text{m}^3$ , 柴油馏分的为 300~700 $\text{m}^3/\text{m}^3$ , 减压馏分的为 600~1000 $\text{m}^3/\text{m}^3$ 。

## 第二节 加氢裂化

### 一、概 述

加氢裂化是在高温、高压和催化剂存在的条件下, 使重质油发生裂化反应, 转化为气体、汽油、喷气燃料、柴油等的过程。加氢裂化的原料通常为减压馏分油, 也可以是常压或减压渣油以及渣油的脱沥青油。其主要特点是生产灵活性大, 各种产品的产率可以用改变操作条件的方法加以控制, 或以生产轻油为主, 或以生产低冰点喷气燃料及低凝点柴油为主, 或用于生产润滑油。加氢裂化产物中含硫、氮、氧等杂质少, 且基本饱和, 所以稳定性很好。加氢裂化产物中比柴油更重的尾油是优质润滑油原料和裂解制烯烃的原料。

加氢裂化的催化剂与加氢精制用的不同, 是一种双功能的催化剂, 它是由具有加氢活性的金属组分(钼、镍、钴、钨、钨等)载于具有裂化和异构化活性的酸性载体(硅酸铝, 沸石分子筛等)上所组成的。

加氢裂化工艺过程根据原料性质、产品要求可采用一段法或二段法。一段法适用于质量较好的原料, 其裂化深度较浅, 一般以生产中间馏分油为主; 两段法适用于质量较差的原料, 其裂化深度可较深, 一般以生产轻油为主。此外, 根据所用的压力还可分为高压加氢裂化及中压加氢裂化两类, 一般认为, 压力高于 10MPa 者为高压, 压力在 8MPa 左右者为中压。对于在中压进行的转化率较低的过程则称为缓和加氢裂化(Mild hydrocracking, 简称 MHC)。

图 11-2-1 为一段法加氢裂化原理流程。原料油与循环氢及补充的新氢混合并经换热和加热至所要求的温度后进入反应器。虽然裂化反应是吸热的, 但是加氢反应释放的热量更多, 所以总的看加氢裂化反应是放热的。为了控制反应温度不致过高, 需向反应器分层注入冷氢。反应后的物流经冷却后进入高压分离器, 分出氢气, 再用循环氢压缩机升压后返回反应系统循环使用。自高压分离器底部分出的生成油, 经减压后进入低压分离器释出部分溶解的可作为燃料的气体。然后再经稳定塔分出液化气, 经分馏塔得到汽油、煤油、柴油馏分, 分馏塔底的产物称

加氢反应速率的。但是, 从另一方面看, 氢油比增大, 即意味着反应物分压降低和反应物与催化剂实际接触时间的缩短, 这些又是对加氢反应不利的。所以, 从图 11-1-5 可见, 加氢精制的效果先是随氢油比的加大而改善, 到达一最高点后, 又随氢油比的加大而变差。

另一方面, 循环氢还起热载体作用, 大量的循环氢可以提高反应体系的热容量, 从而可减小因加氢反应放热引起的反应温度上升的幅度。

此外, 增加氢油比还有利于减缓催化剂的

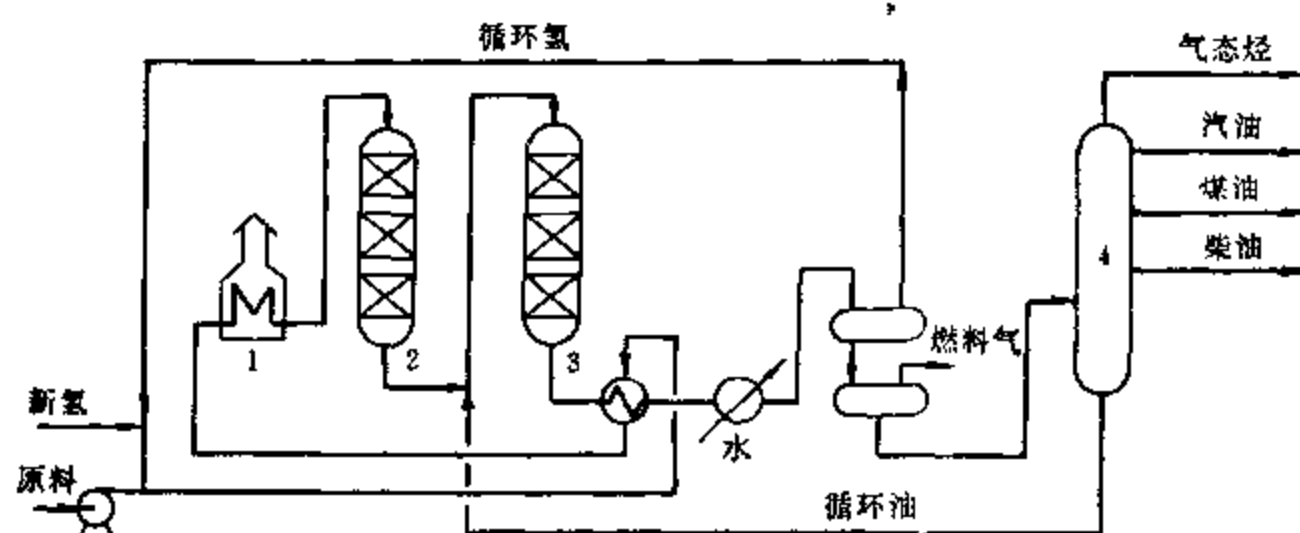


图 11-2-1 一段法加氢裂化原理流程

1—加热炉；2—加氢精制反应器；3—加氢裂化反应器；4—蒸馏塔

为尾油。尾油可以全部或部分循环回去加氢裂化，也可以作为生产润滑油或乙烯的原料。此外，对于含氮等杂质较多的原料，往往还需要先进行加氢精制，以避免加氢裂化催化剂过快失活。

表 11-2-1 所示为胜利原油减压馏分高压加氢裂化产物的产率和性质。表 11-2-2 为胜利原油减压馏分缓和加氢裂化产物的产率和性质。

表 11-2-1 胜利原油减压馏分高压加氢裂化情况

原料性质*		反应条件			
$d_{4}^{20}$	~0.9	压力, MPa	16.7~17.8		
硫含量, m%	~0.7	温度, $^{\circ}\text{C}$	380~400		
氮含量, m%	~0.2	空速, $\text{h}^{-1}$	0.9~1.1		
残炭, m%	~0.3	氢油比, $\text{m}^3/\text{m}^3$	1200~1800		
产物收率及性质		轻石脑油	重石脑油	喷气燃料	轻柴油
收率, m%		16.4	13.1	43.1	21.6
沸程, $^{\circ}\text{C}$		44~100	102~143	140~273	249~327
$d_{4}^{20}$		0.6742	0.7418	0.7842	0.8064
硫含量, ppm		<1	<1	<1	<1
氮含量, ppm		<1	<1	<1	<1
辛烷值 (RON)		76	—	—	—
芳烃含量, m%		1	—	2.3	—
结晶点, $^{\circ}\text{C}$		—	—	-55	—
烟点, mm		—	—	36	—
倾点, $^{\circ}\text{C}$		—	—	—	-6
十六烷值(计算值)		—	—	—	73

\* 原料中含有 10% 焦化馏出油。

加氢裂化的气体产物与催化裂化气体产物相似之处是其中  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$  含量不大,  $\text{C}_3$  馏分中异丁烷较多, 差别是前者基本不含烯烃。加氢裂化的液体产物也都不含烯烃。其汽油馏分的辛烷值一般较低, 它是催化重整或制取乙烯的很好的原料。其煤油馏分的芳烃含量低, 环烷烃含量高, 烷烃的异构化程度也较高, 冰点较低, 所以有可能用作喷气燃料。其柴油馏分的凝点较低, 十六烷值较高, 是较好的柴油机燃料。同时, 其  $>350^{\circ}\text{C}$  的尾油的相关指数较低, 芳烃含量较少, 是很好的制取乙烯的原料, 经脱蜡降凝后它还可以作为优质润滑油的基础油。

表 11-2-2 胜利原油减压馏分中压馏和加氢裂化情况

原料性质		反应条件		
$d_4^{20}$	0.8790	压力,MPa	7.9	
沸程,℃	296~488	温度,℃	350~410	
硫含量,m%	0.37	空速,h <sup>-1</sup>	1.5	
氮含量,m%	0.37	氢油比,m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	800~1200	
芳烃含量,m%	23.7			
相关指数(BMCI)	32			
液体产物收率及性质	汽 油	柴 油	尾 油	
	收率,m%	17.2	19.8	58.4
	沸程,℃	初馏~180	170~320	300~490
	$d_4^{20}$	0.7406	0.8351	0.8456
	硫含量,ppm	—	9.6	7.1
	氮含量,ppm	4.9	6.3	15.4
	残炭量,ppm	—	—	0.01
	辛烷值(MON)	66	—	—
	十六烷值	—	45.6	—
	凝点,℃	—	<-20	—
相关指数(BMCI)	11.3	33.3	15.7	

加氢裂化的氢耗比加氢精制的要高,其范围约为原料的 2~4m%,而加氢精制的氢耗一般只在 1m%左右。

## 二、加氢裂化反应

加氢裂化采用的是具有加氢和裂化这两种作用的双功能催化剂。其加氢功能由金属活性组分所提供,而其裂化功能则由具有酸性的无定形硅酸铝或沸石分子筛载体所提供。所以烃类的加氢裂化反应及产物分布与催化裂化的很相似,只是由于加氢活性中心的存在,使其产物基本是饱和的。加氢裂化与催化裂化反应的另一个重要差别是:在催化裂化条件下多环芳烃首先吸附于催化剂的表面,随即脱氢缩合为焦炭,使催化剂迅速失活;而在加氢裂化过程中多环芳烃可以加氢饱和转化为单环芳烃,基本不会生成积炭,催化剂的寿命可延长至数年。

下面就各种烃类的加氢裂化反应分别加以讨论。至于在加氢裂化过程中各种非烃化合物的反应与加氢精制的没有原则区别,此处不再赘述。

### 1. 烷烃及烯烃的反应

#### (1) 裂化反应

烷烃与烯烃在加氢裂化条件下都是生成分子量更小的烷烃,其通式为



与催化裂化一样,烷烃和烯烃的加氢裂化都是遵循正碳离子反应历程进行的。较大的正碳离子会进行 $\beta$ 断裂而生成较小的正碳离子和烯烃。但与催化裂化不同的是,在加氢活性中心的作用下烯烃会很快加氢饱和,而来不及再进一步裂化或吸附于催化剂表面而脱氢缩合生成焦

炭。因此,加氢裂化催化剂的加氢活性与酸性活性要很好地匹配。假如加氢活性过强,那就会使二次裂化反应过于受抑制;而当酸性活性过强时,则会使二次裂化反应过于强烈。。

表 11-2-3 中所列三种加氢裂化催化剂的酸性载体都是无定形硅酸铝,而加氢活性组分则是不同的,其中 Pt 或 Co-Mo 的加氢活性较强,而 Mo 则较差。由表可见,在相同的反应条件下,以 Pt 或 Co-Mo 为加氢活性组分时,每裂化掉 100 摩尔正十六烷会产生约 200 摩尔的产物,这说明每个原料分子平均只裂化一次,很少发生二次裂化反应;而以 Mo 为活性组分时,则可得 223 摩尔的产物,表明其二次裂化反应已经较明显。

表 11-2-3 不同催化剂对正十六烷加氢裂化反应的影响  
(7MPa, 0.5h<sup>-1</sup>)

催 化 剂	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-Mo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
反应温度,℃	371	375	375
产物(摩尔/100 摩尔原料)			
烷    烃	189	195	217
环 烷 烃	14	6	6
合    计	203	201	223

## (2) 异构化反应

在加氢裂化过程中,烷烃和烯烃均发生异构化作用,从而使产物中异构烃与正构烃的比值较高。产物的异构化程度与催化剂的加氢活性与酸性活性的相对强度有关。当催化剂的酸性活性相对较高时,产物的异构化程度也较高;而当催化剂的加氢活性相对较高时,则产物的异构化程度就较低。

## (3) 环化反应

加氢裂化过程中,烷烃和烯烃会发生少部分环化而生成环烷烃的反应。例如:

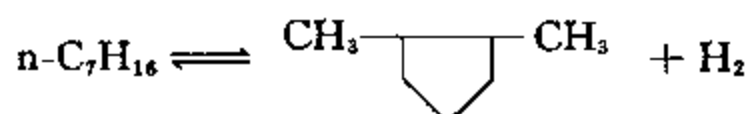
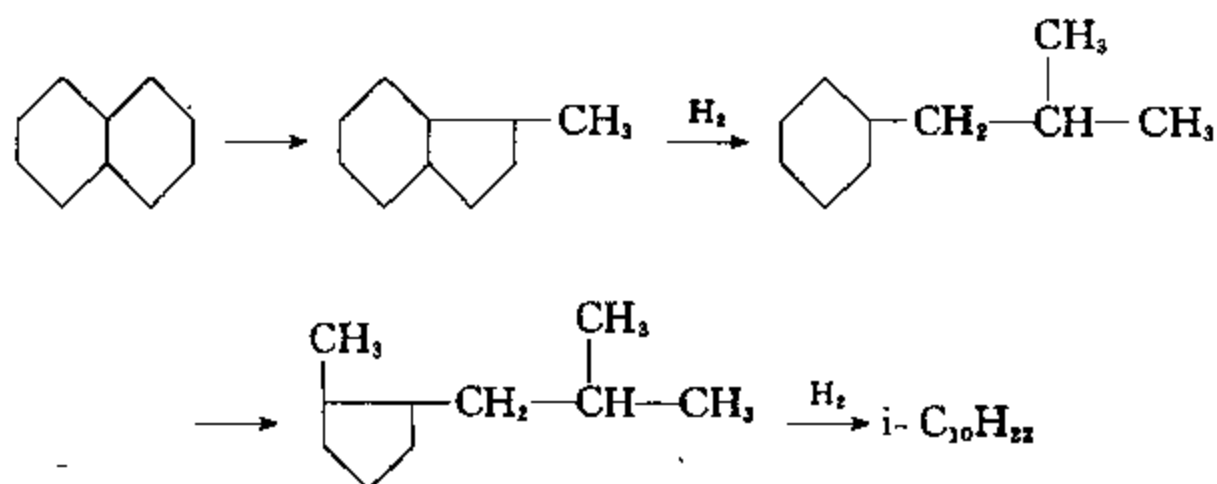


表 11-2-3 中正十六烷加氢裂化时有环烷烃生成的数据可作为佐证。

## 2. 环烷烃的反应

带长侧链的单环环烷烃主要发生断链反应。六员环烷环相对比较稳定,一般是先通过异构化反应转化为五员环烷环,然后再加氢断环成为相应的烷烃。双六员环烷烃在加氢裂化条件下,往往是其中的一个六员环先异构化为五员环后再断环,然后才是第二个六员环的异构化和断环。这两个环烷环中,第一个环的断环是比较容易的,而第二个环则较难以断开。此反应可示意如下:



环烷烃加氢裂化产物中的异构烷烃与正构烷烃之比以及五员环烷烃与六员环烷烃之比都比较大,均超过其相应的热力学平衡值。

### 3. 芳烃的加氢反应

由于加氢裂化的反应条件比较苛刻,芳香烃除侧链断裂外,还会发生芳香环的加氢饱和反应。

无侧链芳香烃的加氢饱和反应的平衡常数见表 11-2-4。由表可见:

(1) 芳烃加氢的平衡常数随反应温度的升高而减小;

(2) 在 600~700K 温度范围内,芳香烃完全加氢饱和反应的平衡常数随分子中环数的增多而减小;

(3) 在 600~700K 温度范围内,稠环芳烃中第一个环饱和反应的平衡常数最大,第二个、第三个环饱和反应的平衡常数依次减小;

(4) 600K 以上芳烃加氢饱和的平衡常数都较小,因而必须在较高的压力下才能有利于提高其平衡转化率。例如,若将氢分压从 0.97MPa 增至 3.7MPa,那么在 396℃ 时萘的平衡转化率可从 17% 提高到 84%。

表 11-2-4 芳香烃加氢饱和反应平衡常数



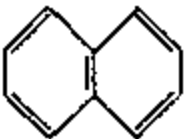
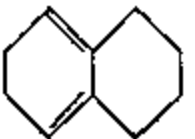
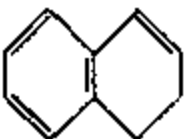

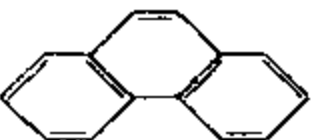
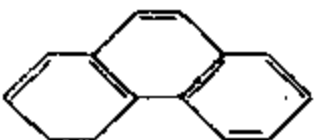
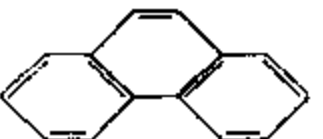
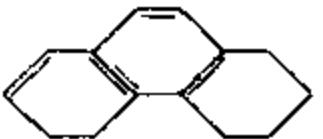
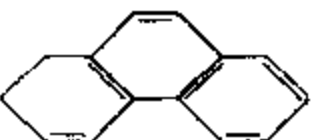

反 应	lgK <sub>r</sub>		
	500K	600K	700K
 + 3H <sub>2</sub> ⇌ 	2.11	-1.64	-4.36
 + 2H <sub>2</sub> ⇌ 	0.75	-1.50	-3.10
 + 5H <sub>2</sub> ⇌ 	2.40	-3.80	-8.20
 + 2H <sub>2</sub> ⇌ 	-0.10	-2.30	-3.85
 + 4H <sub>2</sub> ⇌ 	-0.30	-4.60	-7.75
 + 7H <sub>2</sub> ⇌ 	-0.10	-9.89	-13.40

表 11-2-5 所示为芳香烃加氢饱和的相对反应速率。由此可见,稠环芳烃中第一个芳香环的加氢是比较容易的,其反应速率比苯的加氢要大一个数量级;而其最后剩下的一个芳香环的加氢饱和是比较困难的,其反应速率与苯的接近。

表 11-2-5 芳香烃加氢饱和的相对反应速率  
(400℃, 15MPa, WS<sub>2</sub> 催化剂)



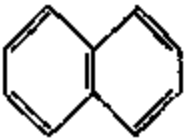



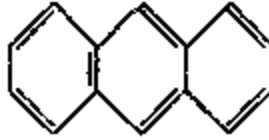
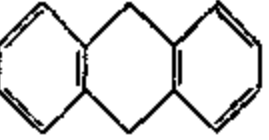
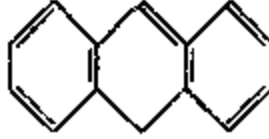
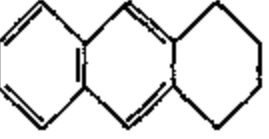
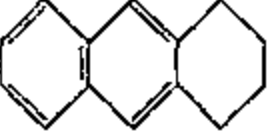
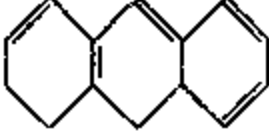
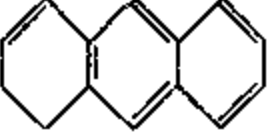

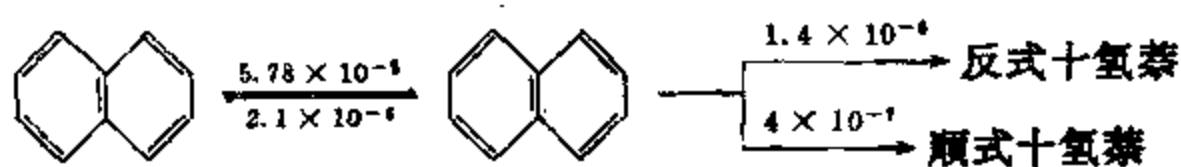
反 应	相对反应速率
 + 3H <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ 	1.0
 + 2H <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ 	23.0
 + 3H <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ 	2.5
 + H <sub>2</sub> $\rightarrow$ 	62.1
 + H <sub>2</sub> $\rightarrow$ 	13.8
 + 2H <sub>2</sub> $\rightarrow$ 	4.6
 + 3H <sub>2</sub> $\rightarrow$ 	2.9

表 11-2-6 为烷基苯的加氢饱和反应平衡常数。由表可见,带有烷基的单环芳烃比苯难以加氢饱和,多取代烷基苯的平衡常数则更小,而烷基上碳数的多少影响不大。

表 11-2-6 烷基苯的加氢饱和反应平衡常数(400℃)

芳 烃	lgK <sub>p</sub>	芳 烃	lgK <sub>p</sub>
苯	-3.70	正丙苯	-4.26
甲 苯	-4.19	1,2,4-三甲苯	-5.11
乙 苯	-4.23		

萘的加氢饱和反应历程如下:



式中的数字表示 325℃ 时的表观一级反应速率常数  $[L/(g \text{ 催化剂} \cdot s)]$ 。

蒽的加氢饱和反应历程可能如下：

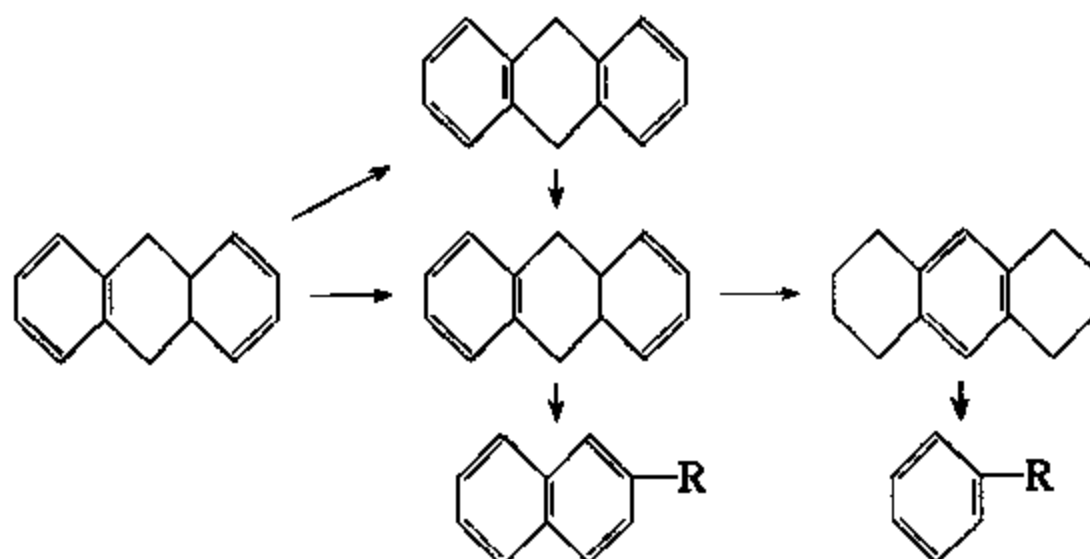


图 11-2-2 为催化裂化轻循环油在 10.3MPa 下加氢裂化时,其中各种烃类的反应网络及  
各步反应的相对反应速率常数。从此图可以看出,多环芳烃很快能被部分加氢成为双环烷基苯  
类;多环环烷烃也很容易发生开环反应成为单环环烷烃类,其相对反应速率常数在 1 左右。而  
单环环烷烃加氢裂化成烷烃的相对反应速率常数仅为 0.2,至于单环芳烃类的加氢则更加困  
难,其相对反应速率常数只有 0.1。带侧链的单环环烷烃或单环芳香烃是很容易发生侧链断裂  
反应的,其脱烷基的相对反应速率常数为 1.6。

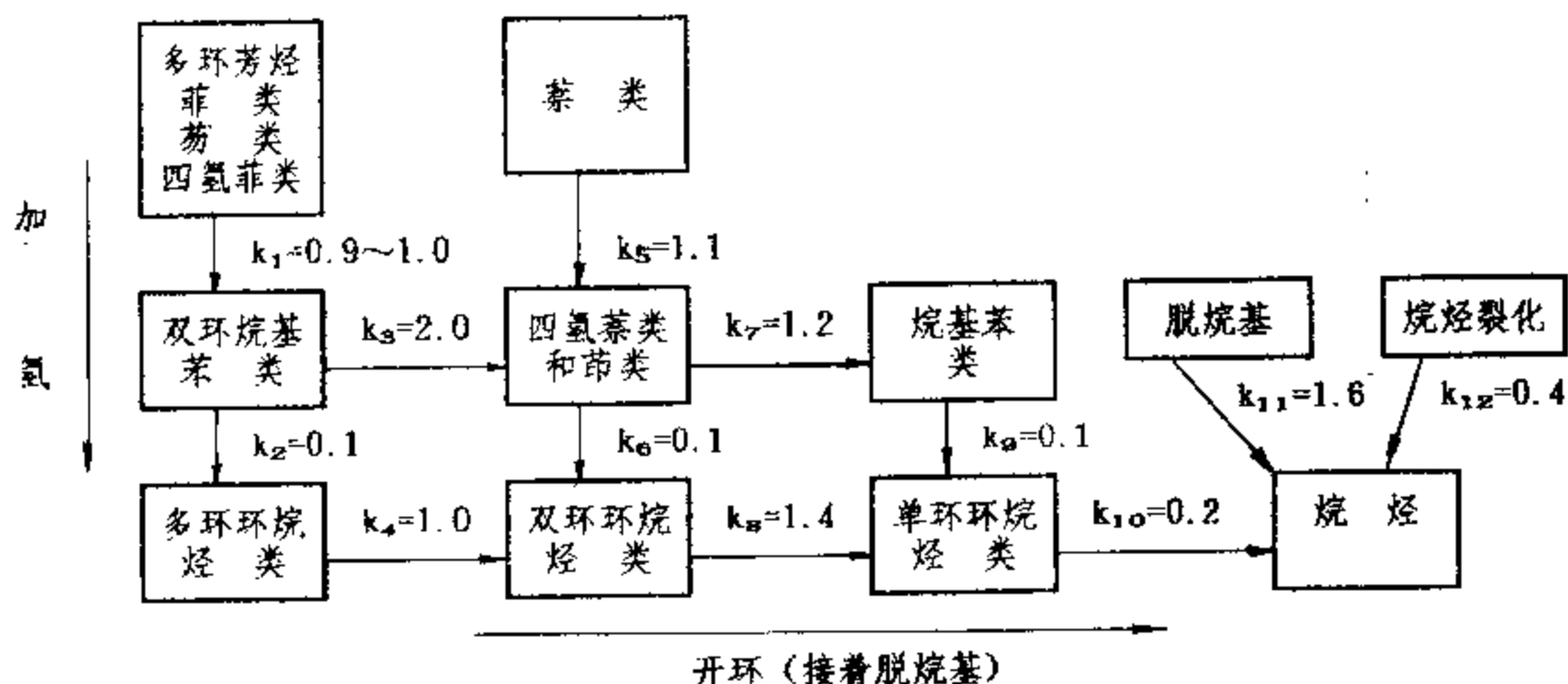


图 11-2-2 催化裂化轻循环油等温加氢裂化时的相对反应速率常数

从上述讨论中可以看出,多环芳烃很容易被部分加氢,其被饱和的环易于开裂成为芳烃的  
侧链,然后侧链再断裂,直至成为较小分子的单环芳烃。因此,在加氢裂化的条件下,多环芳烃  
不会象催化裂化那样容易缩合生焦,这是加氢裂化催化剂活性稳定、使用寿命长的主要原因。

此外,如用加氢裂化的方法处理含稠环芳烃和稠环环烷烃较多的中间基或环烷基润滑油  
料,可使其中稠合芳香环加氢饱和转化为单环芳烃,并使其中稠环环烷烃转化为单环环烷烃,  
从而显著提高其粘度指数。

### 三、加氢裂化催化剂

前已述及,加氢裂化催化剂属于双功能催化剂,它由具有加氢功能的金属组分和具有裂化  
和异构化功能的酸性载体两部分组成。须根据不同的原料和产品要求,对这两种功能进行调

节,以期能够很好地匹配。

在选用加氢裂化催化剂时,需综合考虑其加氢活性、裂化活性、对目的产品的选择性、运转稳定性以及再生性能等。

### (1) 加氢活性组分

与加氢精制催化剂一样,其加氢活性组分都是 VIB 族和 VII 族金属元素。其中铂和钯虽然具有很高的加氢活性,但它们对硫的敏感性很强,很容易中毒,所以仅能在两段加氢裂化过程的第二段中对已基本脱除硫、氮的原料使用。

对于一段加氢裂化和二段加氢裂化的第一段,常采用 Ni-Mo、Ni-W 或 Co-Mo 作为加氢活性组分,这三者对于芳烃饱和反应的活性大小顺序是:

$$\text{Ni-W} > \text{Ni-Mo} > \text{Co-Mo}$$

与加氢精制催化剂一样,具有加氢活性的是 Ni、Mo、W 等金属的硫化物,所以此类加氢裂化催化剂也需要预硫化。当原料中含硫量过低时,其反应体系中  $\text{H}_2\text{S}$  分压也会很低,这就有可能导致硫化态的金属组分因失硫而活性下降,此时就需要向反应系统适当补充含硫化合物。

### (2) 裂化活性组分

加氢裂化催化剂中常用的裂化活性组分,与催化裂化催化剂的一样是固体酸,包括无定形硅酸铝和沸石分子筛。

作为加氢裂化催化剂载体的无定形硅酸铝,其  $\text{SiO}_2$  含量在 20~50m% 之间。这种载体具有中等的酸度,适用于以生产中间馏分为主的加氢裂化催化剂。

近年来,在加氢裂化催化剂中广泛应用沸石分子筛为载体。沸石分子筛具有较多和较强的酸性中心,其裂化活性比无定形硅酸铝的要高几个数量级,因此使加氢裂化反应有可能在较缓和的条件(较低的压力和温度)下进行。

加氢裂化催化剂所用的沸石分子筛,按其孔道大小可分为:①大孔沸石:如 Y 型沸石、 $\beta$  型沸石;②中孔沸石:如 ZSM 型沸石;③小孔沸石:如毛沸石。按其硅铝比,有高硅沸石( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比在 10 以上)和低硅沸石两类。可以根据原料的性质和产品方案的要求来选择使用,如将大孔沸石和中孔或小孔沸石复合起来,往往可以得到更好的效果。

再者,还可将沸石分子筛与无定形硅酸铝调制成复合型的酸性载体。通过改变它们各自的性质和相对比例,可调节其活性和选择性,以达到多产汽油或多产中间馏分油的目的。

### (3) 加氢裂化催化剂的牌号

我国抚顺石油化工研究院等研制的馏分油加氢裂化催化剂主要是 Ni-W 型的,常用的催化剂牌号如表 11-2-7 所示。

表 11-2-7 我国馏分油加氢裂化催化剂的牌号

牌 号	金 属 组 分	酸 性 载 体
3652	Ni-W	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
3705	Ni-Mo-W	Y 沸石 + $\text{Al}_2\text{O}_3$
3762	Ni-W	高硅大孔沸石 + $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{F}$
3812	Ni-W	高硅大孔沸石 + $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
3821	Ni-Mo	高硅大孔沸石 + $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
3824, 3825	Ni-W	Y 沸石 + $\text{Al}_2\text{O}_3$
3843	Ni-W	高硅大孔沸石 + $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
3863	Ni-W	高硅大孔、小孔沸石 + $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



#### 四、加氢裂化的影响因素

##### 1. 原 料

加氢裂化原则上可处理各种原料,其产物的组成很大程度取决于其原料的组成。一般来说,原料中的环状烃越多,产物中的环状烃也越多,反之亦然。如表 11-2-8 所示,原料的特性因数  $K$  值越大表明其石蜡性越强,那么所得产物的  $(N+A)$  值(环烷烃与芳香烃含量之和)则越小。

表 11-2-8 加氢裂化原料的特性因数  $K$  与产物的  $(N+A)$  值的关系

原 料		产物的 $(N+A)$ , % (对原料)	原 料		产物的 $(N+A)$ , % (对原料)
特性因数 $K$	$t_{50\%}$ , °C		特性因数 $K$	$t_{50\%}$ , °C	
9.69	247	83.7	11.79	434	49.9
10.20	251	74.4	11.89	418	44.8
11.40	352	60.5	12.45	380	28.5

同样,从表 11-2-9 可以看出,加氢裂化所得煤油和柴油产物的性质与其原料的组成密切相关。当原料的芳香性越强( $K$  值越小)时,其相同沸程产物的相对密度越大,其煤油馏分的烟点和柴油馏分的倾点也就越低。

表 11-2-9 加氢裂化原料的特性因数  $K$  与产物性质的关系

原 料		产 物 性 质			
		煤油馏分(149~266°C)		柴油馏分(266~343°C)	
特性因数 $K$	$t_{50\%}$ , °C	$d_{15}^{15}$	烟点, mm	$d_{15}^{15}$	倾点, °C
11.90	485	0.8142	21.9	0.8304	-26
11.82	427	0.8128	22.5	0.8241	-21
12.42	433	0.7949	29.0	0.8132	-21
12.53	410	0.7870	35.6	0.8017	-12

尚须指出,原料中的含氮化合物尤其是碱性含氮化合物和加氢生成的氨会强烈地吸附于催化剂的表面,使酸性中心因被中和而失活。表 11-2-10 所列即为一例,对于含氮较多的伊朗轻质原油的减压馏分,其要求的起始操作温度较高,而催化剂的失活速度也较快。在抗氮性能方面,沸石分子筛显著优于无定形硅胶铝。

表 11-2-10 原料中氮含量对加氢裂化起始操作温度及催化剂失活速度的影响

原 料 油(360~550°C 馏分)			起始操作温度, °C	催化剂失活速度 °C/日
原油类型	氮含量, ppm	硫含量, m%		
科威特	640	2.50	基 准	0.05
伊朗轻质	1165	1.72	基准+14	0.14

此外,加氢裂化过程要求原料油中含有一定量的硫。如果含硫量过低,容易引起加氢裂化硫化态催化剂的脱硫,从而降低催化活性。但是,硫含量也不能过高,否则将使催化剂选择性降

低,氢耗量增大。

## 2. 反应压力

由于加氢裂化总体上是分子数减少的反应,所以提高反应压力对其热力学平衡是有利的,尤其对其中芳烃加氢饱和反应的影响更为显著。氢分压的增大能使加氢裂化的反应速率加快,转化率提高。

一般来说,原料越重所需的反应压力也越高。其主要原因是较重的原料中含稠环芳烃和含氮化合物均较多,而且其结构也更复杂,更难于加氢。同时,原料的基属也有影响,石蜡基原油的减压馏分就要比中间基原油的易于加氢裂化,前者加氢裂化所需的压力就要比后者所需的压力低一些。

再者,提高反应压力有利于抑制缩合反应,因而减缓催化剂的积炭速度,可以延长开工周期。图 11-2-3 即为一例。

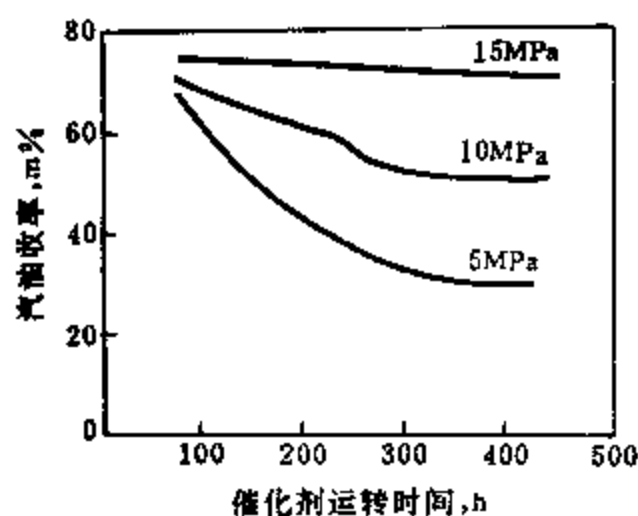


图 11-2-3 反应压力对加氢裂化催化剂使用周期的影响

但是,提高反应压力会使设备的投资增大,同时因氢耗的加大也会提高操作成本。因此,随着活性更高的催化剂的研制应用,加氢裂化的反应压力趋于逐步降低。目前,加氢裂化所用的压力一般在 15MPa 左右;而压力在 8MPa 左右的中压缓和加氢裂化,由于所需投资较低,正在不断发展。

## 3. 反应温度

反应温度是加氢裂化比较敏感的操作参数。由于加氢是强放热反应,如反应温度过高,其平衡常数和平衡转化率就很低。同时,过高的反应温度会使加氢裂化反应速度过快,这样,一方面会由于反应热来不及导出而导致催化剂超温,使寿命缩短;另一方面也会因催化剂表面的积炭速度过快,而缩短再生周期。但如反应温度过低,则加氢反应速度就会太慢。

一般减压馏分油的加氢裂化温度在 370~440℃。在开工初期,因催化剂的活性比较高,可以采用较低的反应温度。随着运转过程,催化剂的活性逐步降低,其反应温度可相应逐步提高。

为避免催化剂床层温度因反应放热而升得太高,一般用分段注入冷氢的方法加以控制,使其每段温升不大于 10~20℃。

表 11-2-11 所列为反应温度对加氢裂化产物分布影响的一个例子。

表 11-2-11 反应温度对加氢裂化产物分布的影响  
(原料:伊朗玛伦原油,343~540℃,含硫量 2.0%,含氮量 1250ppm)

产物分布 v%	反应温度, ℃		
	359	367	375
丁 烷	4.2	8.9	19.6
C <sub>5</sub> ~60℃馏分	6.3	11.3	21.7
60~150℃馏分	28.5	45.7	81.0
>150℃馏分	75.2	54.1	—

#### 4. 空 速

空速是控制加氢裂化反应深度的重要参数。降低空速意味着增长反应时间,加氢裂化反应深度随之提高,气体产物增多,氢耗也稍有增加,而装置的处理能力相应下降。

改变空速还能改变产物的分布。当提高空速时,转化深度下降,轻质产物的收率减少,而中间馏分的收率则有所增加。

加氢裂化常用的空速在  $0.5 \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$  范围内。对于含稠环芳烃较多的原料,需用较低的空速,以利于芳香环系的加氢饱和。对于活性较高的催化剂,在较高的空速下操作也可达到所需的转化率。

#### 5. 氢油比

在加氢精制过程中,反应热效应一般不大,生成的低分子烃类较少,所以可以采用较低的氢油比。而在加氢裂化过程中,热效应较大,氢耗量较大,低分子量烃类的生成量也较大,所以为了保证足够的氢分压,就需要采用较高的氢油比,一般为  $1000 \sim 2000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 。

### 第三节 润滑油加氢、临氢降凝和重油加氢

从化学原理角度看,石油的催化加氢可以大体概括为加氢精制和加氢裂化两个范畴,而实际的加氢工艺过程则是千差万别的。前而两节主要涉及的是轻馏分的加氢精制和减压馏分的加氢裂化,由于润滑油加氢、临氢降凝和重油加氢都还有其一定的特点,所以单列一节予以介绍。

#### 一、润滑油加氢

原先润滑油的生产过程主要采用的溶剂处理方法包括溶剂脱沥青、溶剂精制、溶剂脱蜡以及最后的白土补充精制。近年来,有的炼厂开始采用加氢的方法来生产润滑油,其工艺过程可分为两类,一类是条件比较缓和的加氢补充精制,另一类是条件比较苛刻的加氢处理(或称加氢改质),现分述如下。

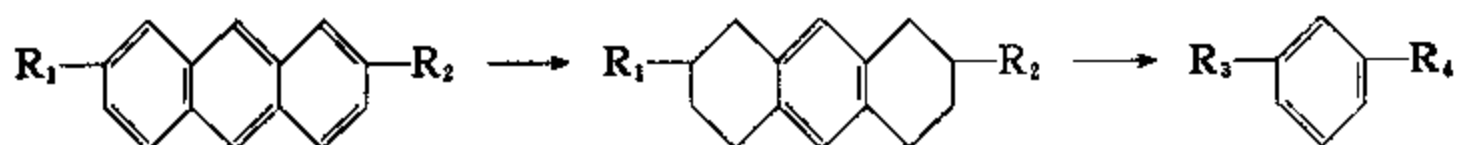
##### 1. 润滑油加氢补充精制

润滑油加氢补充精制的目的是除去经过溶剂精制的润滑油料中残存的溶剂以及少量杂质以改善其色度,并不改变其烃类的结构。为了避免发生裂化反应,所用的条件比较缓和,温度较低( $210 \sim 300^\circ\text{C}$ ),压力较低( $2 \sim 4 \text{ MPa}$ ),空速较大( $1.0 \sim 2.5 \text{ h}^{-1}$ ),氢油比较小( $50 \sim 150 \text{ m}^3/\text{m}^3$ )。与原用的白土补充精制相比,此过程的收率高,且没有废渣。润滑油加氢补充精制的催化剂有 Fe-Mo、Co-Mo、Ni-Mo 等系列,载体均为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。表 11-3-1 所列为大庆 150SN 及 650SN 润滑油料加氢补充精制的反应条件和产物性质。由表可见,经加氢补充精制,润滑油的色度显著改善,而其它性质基本不变。

##### 2. 润滑油加氢处理

在第五章第四节中已阐明,润滑油的使用性能与其化学组成有着密切的联系。一般来说,石蜡基原油的重馏分中含有较多的少环长侧链的烃类化合物,只需借助溶剂精制除去少量多环芳烃及胶质,即可得到粘度指数较高的润滑油料。但是对于环烷基原油及部分中间基原油,其重馏分中不仅含有较多的多环芳烃,而且还含有较多的多环环烷烃。对于这样的原料,如仍用溶剂精制方法,即使精制程度很深、收率很低,也得不到高粘度指数的润滑油料,为此必须采用加氢处理的方法以改变其分子结构。

在加氢处理过程中,稠环芳烃经部分加氢饱和,进而开环为带有较长侧链的少环芳烃,如:



稠环环烷烃经加氢也会开环生成带有较长侧链的少环环烷烃或异构烷烃,如:

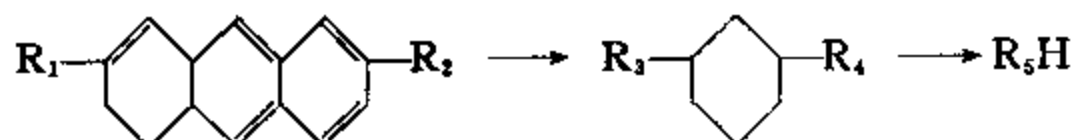


表 11-3-1 大庆润滑油料的加氢补充精制情况

原料油	150SN		650SN	
反应条件				
温度,℃	205		260	
压力,MPa	2.45		2.45	
空速,h <sup>-1</sup>	1.5		1.5	
氢油比,m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	100		190	
原料及产物性质	原料	产物	原料	产物
比色,号	<1.0	<0.5	5.5	4.0
粘度,mm <sup>2</sup> /s,40℃	30.35	30.38	149.78	150.88
100℃	5.27	5.29	14.74	14.93
粘度指数	105	106	97	98
残炭,m%	0.017	0.01	0.19	0.18
凝点,℃	-14	-12	-13	-10
酸值,mgKOH/g	0.014	0.007	0.011	0.007
碱性氮,ppm	88.8	87.39	422.2	385.7
苯胺点,℃	101	101	114.4	114.8
折光率,n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4801	1.4802	1.4905	1.4905

这样,便能使产物的粘度指数显著提高。当然,同时还会产生少量分子量较小的产物。

由此可见,润滑油加氢处理的催化剂应兼有加氢精制和加氢裂化两方面的功能,但其裂化功能不能太强,否则不仅润滑油的收率会太低,而且其质量也会变差。所以,其催化剂应具备较强的加氢活性和中等的酸性,其酸性应能提供足够的开环活性,而尽量不使烷基侧链断裂,同时还具有一定的异构化活性。为了满足上述要求,润滑油加氢处理一般采用 Ni-W 或 Ni-Mo 作为金属组分,与低硅氧化铝或氟化氧化铝酸性载体相结合。

润滑油加氢处理的反应条件比较苛刻:温度为 310~420℃,压力为 10~15MPa,空速为 0.5~1.5h<sup>-1</sup>,氢油比约为 1000m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>。

表 11-3-2 所列为辽河原油减压三线油加氢处理的结果。由表可见,经加氢处理后润滑油料的粘度指数可从 -42 猛增至 98,效果极为显著。同时还可获得相当量的汽油和柴油,其汽油的辛烷值较低,而柴油的质量较好,凝点低至 -54℃。但如图 11-3-1 所示,提高加氢处理的反应深度虽可提高产物的粘度指数,同时会使产物的收率和粘度降低。所以,其反应深度必须适中,避免使润滑油的产率和粘度过低。

表 11-3-2 辽河原油减压三线油加氢处理结果

反应条件		产物分布, m%		
温度, °C	405	气 体	2.5	
氢分压, MPa	11.2	汽 油	18.0	
空速, h <sup>-1</sup>	0.5	柴 油	40.7	
氢油比, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	1000	减压馏分	38.8(脱蜡后为 30.1m%)	
原料及产物性质	原 料	汽 油	柴 油	减压馏分(脱蜡后)
粘度, 40°C mm <sup>2</sup> /s	226.2	—	—	27.9
100°C mm <sup>2</sup> /s	11.56	—	—	4.92
粘度指数	—42	—	—	98
凝点, °C	—9	—	—54	—15
辛烷值(MON)	—	63	—	—
十六烷值	—	—	40	—

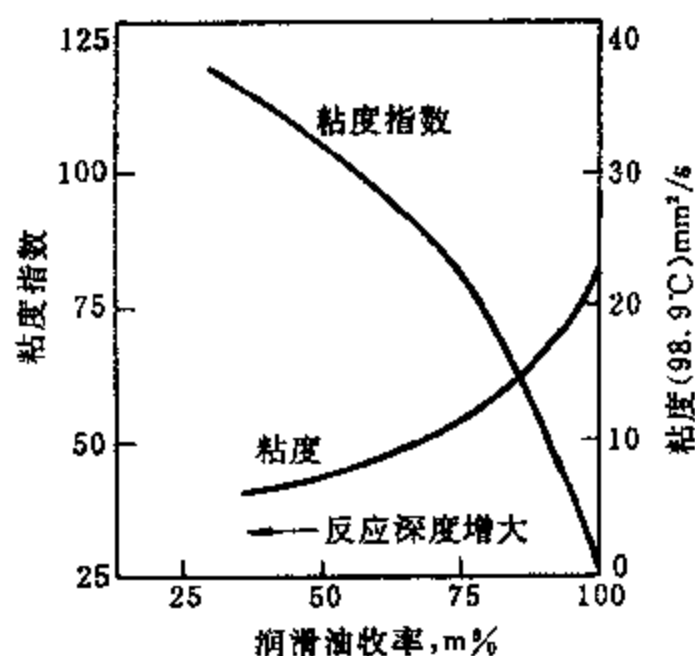


图 11-3-1 罗马什金原油润滑油馏分加氢处理反应深度与产物的粘度及粘度指数关系

表 11-3-3 中列举了辽河原油减压三线油及经酚精制或加氢处理后的化学组成。从表中的数据可以看出，经加氢处理后的产物中饱和烃尤其是链烷烃的含量显著增高，芳香烃大大减少，胶质基本除去；在环烷烃中，多环环烷烃大部分转化为单环及双环环烷烃；在芳香烃中，多环芳烃的含量也大幅度降低。由此可见，经加氢处理可使润滑油料的化学组成有相当大的变化，而正是这些变化导致了粘度指数的大幅度提高。

尚须指出，加氢处理的润滑油虽然粘温性质有很大改善，但也存在一个较大的缺点，即光安定性不好，在光的照射下与空气接触时，颜色很快变深，随后有沉淀物析出。对于加氢处理产物光安定性差的原因曾有许多种不同的看法，目前较多的人认为是稠环芳烃的不完全加氢产物所致。这些环烯类化合物是芳环加氢的中间产物，它们很容易氧化缩合生成胶质。为改善加氢处理产物的光安定性，可采用溶剂处理、吸附精制或再一次加氢等方法，加入适当的光稳添加剂（如水杨酸苯酯、二羟基二苯甲酮、羟苯基苯并三氮唑、对氨基偶氮苯等）也可以取得较好的效果。

表 11-3-3 辽河原油减压三线油及经酚精制或加氢处理后的化学组成

化学组成	辽河原油减压三线油	经酚精制后	经加氢处理后
色谱分离组成, m%			
饱和烃	58.3	75.9	88.9
芳香烃	36.7	23.2	10.8
胶质	5.0	0.9	0.3
质谱分析组成, m%			
链烷烃	5.5	5.8	25.3
环烷烃	52.8	70.1	63.6
单环环烷	4.6	5.5	19.9
双环环烷	9.6	11.6	21.3
三环环烷	13.5	22.0	10.7
四环环烷	17.7	22.6	6.8
五环环烷	5.5	6.5	3.3
六环环烷	1.9	1.9	1.6
芳香烃	31.7	19.1	9.8
单环芳烃	11.7	9.5	6.9
双环芳烃	9.3	5.5	1.6
三环芳烃	5.6	2.4	0.5
四环芳烃	4.0	1.1	0.7
五环芳烃	1.1	0.6	0.1
噻吩	1.5	0.9	0.5
未鉴定芳烃	3.5	3.2	0.5
胶质	5.0	0.9	0.3

## 二、临氢降凝

临氢降凝是 70 年代发展起来的炼油新技术,它是在氢气及催化剂存在下进行的链烷烃选择性裂化过程,又称加氢脱蜡(Hydrodewaxing)。此过程可以用于降低柴油或润滑油的凝点。临氢降凝的催化剂一般均为载有少量活性金属组分的沸石分子筛。其反应条件视原料性质而异,大致范围为:压力,4~20MPa;温度,350~450℃;空速,0.5~1.5h<sup>-1</sup>;氢油比 300~1500m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>。

### 1. 临氢降凝的催化剂及其反应特点

临氢降凝所用的择形沸石分子筛催化剂(Zeolite shape selective catalyst)的类型有 ZSM-5、ZSM-8、丝光沸石及毛沸石等,其 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比一般都在 40 以上,其比表面积较大(300~400m<sup>2</sup>/g),具有较强的酸性、裂解活性和稳定性。由于沸石分子筛的强度一般较差,需要加入一定量的多孔性粘结剂,常用的粘结剂有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub>。这些沸石分子筛的孔径较小,约在 0.5~0.7nm 之间,只允许分子直径小于其孔径的直链烃和带一个端甲基侧链的链状烃进入孔内,并在沸石分子筛的酸性中心上按正碳离子历程进行裂解反应。由表 11-3-4 可以看出,在 ZSM-5 沸石分子筛上,正构烷烃比同碳数的异构烷烃的裂解反应速度要快得多,并且随着分子中碳原子数的增多,其裂解速率也增大。由于孔道直径较小的限制,裂解产物不能再进而发生环化、缩合等二次反应,防止了积炭前身物的生成。同时,由于孔道很窄,环状烃及含硫、含氮、含氧的杂环化合物均不能进入孔内,只能吸附于催化剂的外表面,因此,这些物质对催化剂的活性及积炭的影响很小。

同时,在临氢降凝催化剂中,沸石分子筛上还载有少量具有加氢-脱氢活性的金属组分,

可以是 Ni、Co、Mo、W 等非贵金属元素,也可以是 Pt 或 Pd 等贵金属元素,其中应用较多的是 Ni。与其它加氢催化剂一样,含有非贵金属元素的临氢降凝催化剂也需要经过预硫化,才能转化为具有活性的硫化态。这些金属组分的存在,一方面会使一部分烷烃在进入沸石孔道前脱氢为烯烃,而烯烃很容易生成正碳离子,从而促使裂化反应加快;另一方面,由于它的加氢活性,可在相当程度上抑制催化剂表面的缩合积炭反应,提高了催化剂的稳定性。但是,此类催化剂中金属活性组分的含量较低,其加氢活性较弱,因而其裂解产物中仍保留了较多的烯烃,如表 11-3-5 所示,从而其汽油的辛烷值较高,同时其氢耗也较低。

表 11-3-4 C<sub>4</sub>~C<sub>7</sub> 正构及异构烷烃在 ZSM-5 上的相对裂解速率

烷 烃	相对裂解速率	烷 烃	相对裂解速率
正戊烷	0.2	2,3-二甲基丁烷	0.2
异戊烷	<0.1	正庚烷	2.1
正己烷	1.5	2-甲基己烷	1.1
2-甲基戊烷	0.8	2,3-二甲基戊烷	0.2

表 11-3-5 含蜡量不同的柴油临氢降凝产物分布及其性质

项 目	原料 A	原料 B	原料 C
原料性质			
$d_{4}^{20}$	0.8924	0.8980	0.8498
沸程( $t_{10\%} \sim t_{90\%}$ ), °C	374~416	377~431	334~402
倾点, °C	22.3	29.4	35.0
产物分布, m%			
气 体	3.8	10.0	12.3
汽 油	4.0	14.0	30.5
柴 油	92.2	76.0	57.2
产物性质			
柴 油			
$d_{4}^{20}$	0.9090	0.9096	0.9075
倾点, °C	-12.2	-9.4	-6.1
汽 油			
RON	86	87	89
族组成, v%			
正构烷烃	44	35	32
烯 烃	48	52	61
环烷烃	6	8	5
芳 烃	2	5	2

## 2. 柴油临氢降凝

柴油通过临氢降凝可大幅度降低其倾点,生产低凝柴油。其工艺条件主要取决于原料中的蜡含量及目的产物倾点的要求。表 11-3-5 中所列为三种含蜡量不同的原料的临氢降凝的结

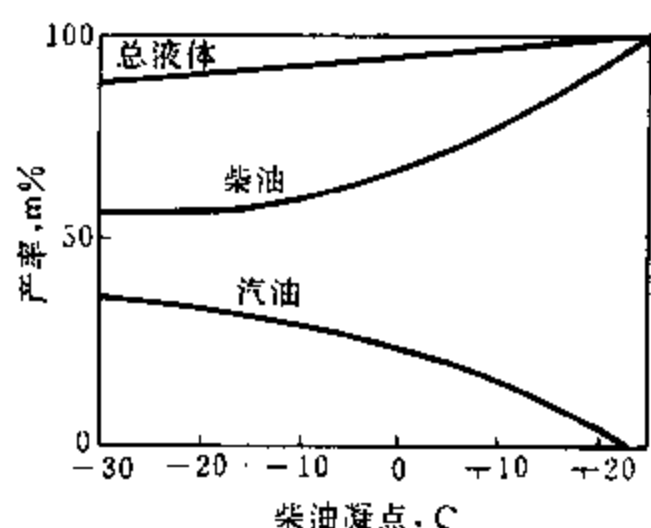


图 11-3-2 柴油临氢降凝产物的凝点与产率的关系

果。从原料 A 至原料 C, 其倾点依次升高, 这表明其含蜡量依次增多。由表可见, 从含蜡较少的原料可以得到较高收率的低凝柴油, 其液收率也较高。由表还可以看出, 其副产汽油中的烯烃含量高达 50~60%, 辛烷值也比较高。

当使用同一种原料进行临氢降凝时, 其产物分布与凝点的关系如图 11-3-2 所示。显然, 对于同一种原料, 如欲降低所产柴油的凝点, 则其柴油产率及整个液收率必然也会降低, 而汽油及气体的产率则相应提高。为此, 必须权衡利弊, 选择其经济效益最佳的条件。

表 11-3-6 所列为胜利原油直馏 220~440℃ 馏分的临氢降凝结果。从表可见, 经过临氢降凝可将该柴油馏分的凝点从 21℃ 降至 -13℃, 降幅达 34℃, 低凝柴油的收率可达 71m%。低凝柴油中的硫、氮含量及十六烷值与原料相近, 只是溴值略高一些。副产约 22m% 汽油的辛烷值较高 (MON 为 83)。此过程的氢耗较低, 只有 0.2m% 左右。

表 11-3-6 胜利原油直馏 220~440℃ 馏分临氢降凝结果

反应条件		产物分布, m%	
催化剂	Ni/ZSM-5 型	气 体	7.1
温度, °C	400~426	汽 油	21.6
压力, MPa	4.5	柴 油	71.3
空速, h <sup>-1</sup>	1.1		
氢油比, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	470		
氢耗, m%	0.2		
原料及产物性质	原料油	汽 油	柴 油
凝点, °C	21	—	-13
硫, m%	0.40	0.054	0.35
氮, ppm	381	—	479
溴值, gBr/100g	3.2	120	9.0
十六烷值	69	—	62
辛烷值 (MON)	—	83	—

### 3. 润滑油临氢降凝

迄今, 为改善润滑油的低温性能主要采用的方法是溶剂脱蜡, 近年来也有少数炼厂设有润滑油临氢降凝装置。借助此工艺, 可使润滑油的凝点降低 40~55℃, 甚至更多。当原料的凝点越高、含蜡越多、要求降凝的幅度越大, 则反应条件越苛刻, 润滑油的收率也就越低。

润滑油临氢降凝的催化剂也是载有金属的沸石分子筛, 它除可对链烷烃进行选择裂化外, 还促进异构化作用, 而异构化也有利于降低凝点。此外, 润滑油临氢降凝催化剂中所含金属活性组分的量比柴油临氢降凝催化剂的要多得多, 同时润滑油临氢降凝的条件也比柴油的要



苛刻得多,其反应压力达 15~20 MPa。因此,润滑油临氢降凝的过程中,也同时发生加氢脱硫、脱氮以及芳烃的加氢饱和等反应,所以其氢耗显著高于柴油临氢降凝的。但需注意,与加氢裂化的产物一样,临氢降凝所得的润滑油产品的光安定性不好,需要进一步加以处理。

表 11-3-7 所示为两种润滑油料的临氢降凝条件和结果。

表 11-3-7 两种润滑油临氢降凝的结果

原 料	大庆原油减压馏分加氢裂化尾油	大庆原油减压馏分
反应条件		
温度,℃	356	419
压力,MPa	19	19
空速,h <sup>-1</sup>	1.5	1.0
氢油比,m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	900	1500
氢耗,m%	0.6	1.6
原料油性质		
d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0.8267	0.8680
沸程(t <sub>10%</sub> ~t <sub>95%</sub> ),℃	343~506	394~527
凝点,℃	21	48
碱性氮,ppm	13	248
残炭,m%	0.02	0.13
产物分布,m%		
气 体	14.2	21.4
汽 油	13.6	24.8
柴 油	3.4	5.7
润滑油	68.8	48.1
凝点,℃	-28	-6
粘度指数	117	100

### 三、重油加氢

这里所谓重油包括常压渣油、减压渣油以及减压渣油的脱沥青油。如前所述,重油的加工可以采用热转化、催化裂化及溶剂脱沥青等脱碳的方法。但这些方法都有一定的局限,如对于含重金属和沥青质较多、残炭值较高的渣油就不能直接进行催化裂化;对于高含硫渣油如进行焦化,则所产的高硫石油焦不易利用。因此,对于劣质的重油原料,加氢是必不可少的重要加工手段。只是由于重油加氢的投资较大,成本也较高,所以其发展受到一定的限制。

重油加氢过程的目的可以是对高硫原料进行脱硫精制,生产低硫燃料油以避免造成环境污染;也可以是同时进行精制和裂化,主要生产质量有所改善的中间馏分,为其进一步的催化裂化或加氢裂化提供原料。

#### 1. 重油加氢反应的特点

与馏分油加氢相比,重油加氢具有许多显著的特点。

从物理性质上看,重油的分子量较大、沸点很高,所以其加氢反应主要是在液相进行的,显

然,氢气必须先溶入油相中才能经催化剂活化而起作用。同时,重油的粘度也很大,这就导致反应体系中传质扩散的阻力比馏分油加氢时大得多。

从化学组成上看,重油中浓集了原油中大部分的含硫化合物、绝大部分的含氮化合物和胶质、以及全部的沥青质和重金属,其中胶状沥青状的非烃化合物含量一般达一半左右。对于这样一类原料进行催化加工时,很容易使催化剂因重金属沉积以及积炭而失活。为此,必须设法使大部分催化剂能在一段时间内基本保持其活性,或使催化剂能连续更换,或使用一次性催化剂。

从反应上看,重油加氢兼有加氢精制和裂化两个方面。但其裂化反应与馏分油的加氢裂化有原则的区别。重油加氢的催化剂并不象馏分油加氢裂化催化剂那样是双功能的,因为在大量含氮化合物、胶质、沥青质和重金属的存在下,催化剂的酸性功能不能发挥作用,反应不能按正碳离子历程进行。即使在氢气存在下,重油的裂化仍基本是由于高温而导致的热裂解自由基链反应。而加氢催化剂的作用,除能促进重油的加氢脱金属、加氢脱硫和加氢脱氮外,同时还能对大分子自由基的缩合生焦反应起抑制作用。前已述及,重油中的重金属是以卟啉螯合物或与硫、氮等杂原子呈络合状态存在,所以脱金属是与脱硫、脱氮联系在一起,与胶质、沥青质的转化同步进行的,所脱出的重金属随即沉积于催化剂的表面上。图 11-3-3 为重油中沥青质在加氢转化过程中逐步解体的示意图。

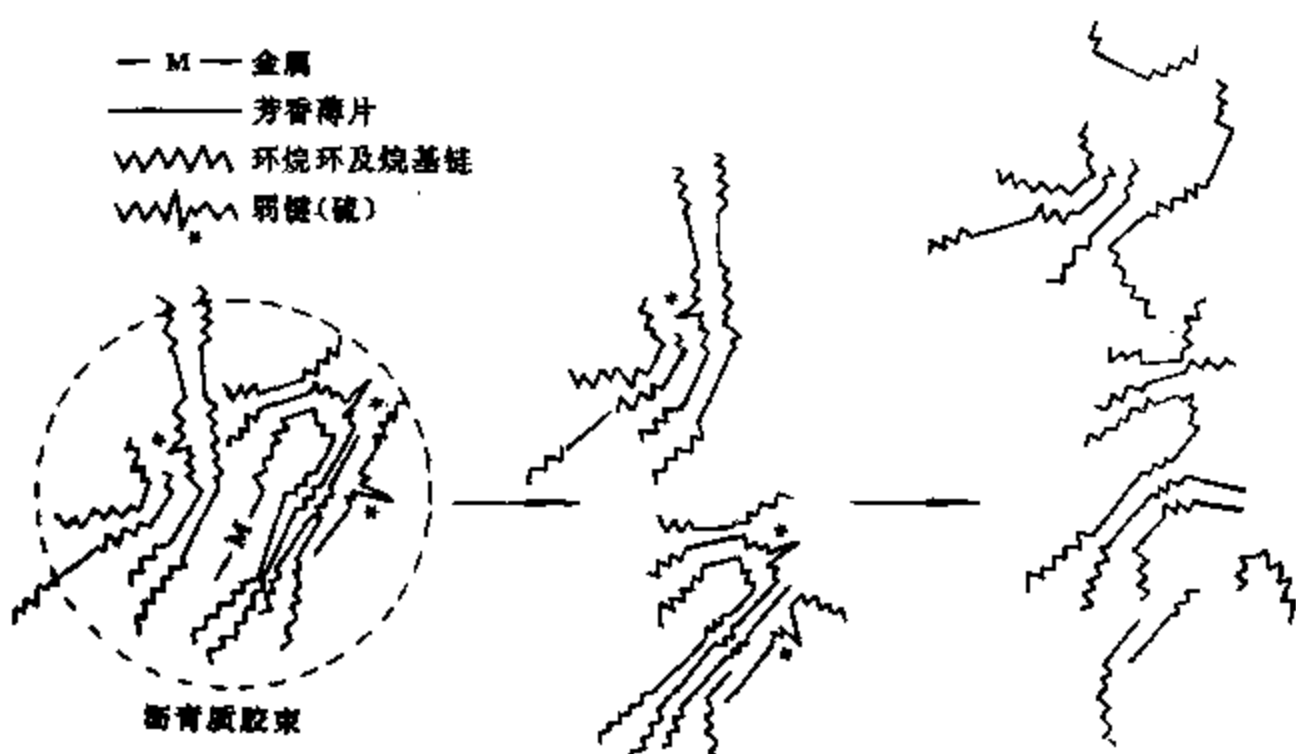


图 11-3-3 沥青质加氢转化示意图

## 2. 重油加氢工艺

到目前为止,国外已开发的重油加氢工艺共有固定床、沸腾床(又称膨胀床)、悬浮床(又称浆液床)及移动床四种,现分别简要介绍如下。

### (1) 固定床及移动床重油加氢

固定床加氢是迄今应用最多、技术最成熟的重油加氢工艺。此工艺的特点是在一个或几个

固定床反应器中分层装填有多种组成和性能不同的催化剂,原料油自上而下滴流进入反应器后,首先通过加氢脱金属催化剂,随后相继是加氢脱硫和加氢脱氮催化剂。可见,加氢脱金属催化剂首当其冲遇到的是含杂质最多的原料,所以最容易积炭和失活,寿命最短。

固定床重油加氢的催化剂一般也是以 Ni、Co、Mo、W 为金属组分,载体以  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主,或含有少量的  $\text{SiO}_2$ 。由于胶质、沥青质的分子体积较大,所以加氢脱金属催化剂应具有足够大的孔径和孔容,以避免催化剂的孔道入口被大分子堵塞,进而因积炭导致失活。重油加氢脱金属催化剂载体一般采用双峰形孔径分布,即既有直径大于 50nm 的较大的孔,又有孔径为 10~15nm 的中间大小的孔,而对于加氢脱硫和加氢脱氮可用孔径相对较小的(8~12nm)催化剂。

固定床重油加氢的反应条件是:温度在 400℃ 左右;压力较高,一般大于 15MPa;空速较低,约为 0.2~0.5h<sup>-1</sup>。用固定床加氢工艺所处理重油的重金属含量不宜高于 200ppm,残炭值

不宜大于 10m%，否则会使催化剂的寿命太短。

表 11-3-8 所列为孤岛原油减压渣油固定床加氢的结果，其转化率约为 45%。由表中的数据可以求得，此过程总的脱硫率约为 95%，脱氮率约为 80%，脱金属率约为 85%，残炭脱除率约为 80%，可见其精制效果比较理想，产物的质量是比较好的。

表 11-3-8 孤岛原油减压渣油固定床加氢结果

反应条件		产物分布, m%			
温度, °C	410	C <sub>1</sub> ~C <sub>4</sub>	2.2		
压力, MPa	15.5	C <sub>5</sub>	0.6		
空速, h <sup>-1</sup>	0.2	石脑油	3.2		
氢油比, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	800	柴油	13.8		
		蜡油	23.7		
		渣油	55.3		

原料及产物性质	原 料	石脑油	柴 油	蜡 油	渣 油
沸程, °C	>500	初馏~180	180~350	350~500	>500
$\alpha_{44}^D$	0.9833	0.7348	0.8508	0.8960	0.9150
粘度(100°C), mm <sup>2</sup> /s	1229	—	—	—	92.5
S, ppm	24400	342	32	38	200
N, ppm	8200	6.2	404	654	2600
Ni, ppm	35.5	—	—	<0.01	7.5
V, ppm	5.3	—	—	<0.01	1.0
凝点, °C	—	—	-10	—	—
残炭, m%	14.8	—	—	0.06	5.2
十六烷值	—	—	50	—	—

为了解决最先与原料接触的脱金属催化剂最容易积炭失活的问题，在固定床工艺的基础上，近年来开发了一种移动床重油加氢工艺。移动床工艺就是指第一个或前几个反应器中的催化剂在运转过程中逐渐向下移动，这样便有可能在不停工的情况下连续或间歇地排出失活的催化剂并装入新鲜的催化剂，从而延长装置的开工周期。但是，移动床工艺的主要缺点是设备比较复杂。

## (2) 沸腾床重油加氢

沸腾床重油加氢是借助于自下而上流动的原料油和氢气使催化剂床层膨胀并呈沸腾状态，这样能保证反应物与催化剂之间的良好接触，并有利于传热和传质，使反应器内的温度比较均匀。同时，在运转过程中可根据情况补充加入新鲜催化剂，并部分排出已减活的催化剂，以保持反应器内催化剂能有较高的平均活性。沸腾床重油加氢的催化剂与固定床的相似，是由活性金属组分载于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上制成，只是其外形为微球状的，而固定床重油加氢催化剂则为圆柱形、三叶形等。

沸腾床重油加氢工艺可以处理重金属含量和残炭值更高的劣质原料，并可比固定床有更长的运转周期。表 11-3-9 为孤岛原油常压渣油沸腾床加氢的结果。由于在沸腾床反应器中存在着返混现象，所以其脱硫、脱金属的效果不如固定床工艺的，产物的质量也较差，为此常采用

多个反应器串联的方法以改善其精制效果。

表 11-3-9 孤岛原油常压渣油沸腾床加氢结果

项 目	孤岛原油常压渣油	沸腾床加氢产物
反应温度,℃	—	420
含硫量,m%	2.56	0.44
脱硫率,%	—	82.8
>520℃渣油含量,m%	63.4	43.0
>520℃渣油转化率,%	—	32.2
粘度(80℃),mm <sup>2</sup> /s	429.3	33.4

为使催化剂床层处于沸腾状态,在反应器内部或外部需设有循环泵,其上部还需有能将气、液、固三相进行分离的部件,所以其设备结构比较复杂。目前世界上,沸腾床重油加氢装置尚为数不多。

### (3) 悬浮床重油加氢

悬浮床加氢工艺最早是用于煤的加氢,近年来各国竞相开展把它用于重油加氢的研究工作,有的已开始进入工业化阶段。

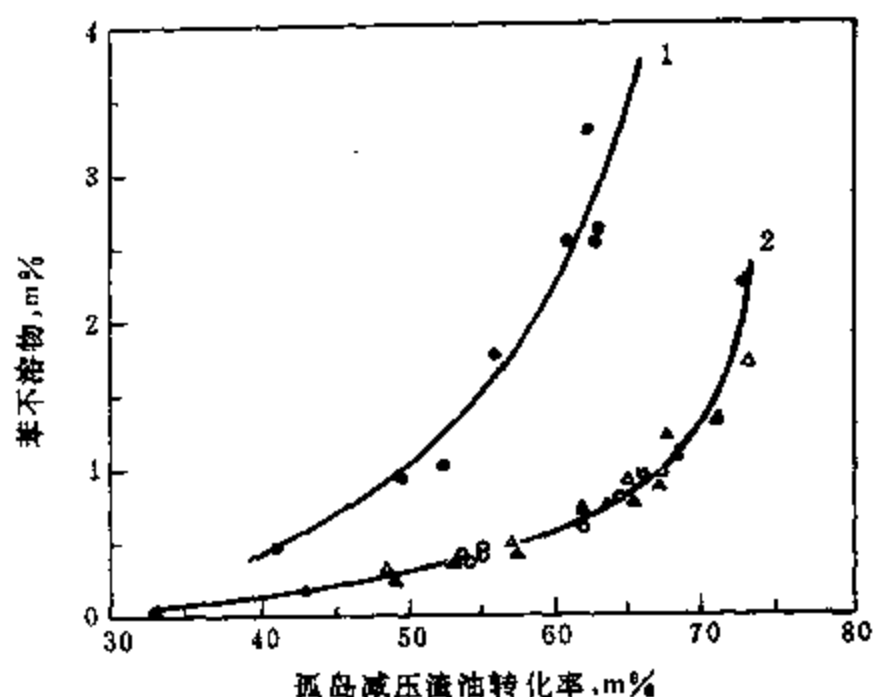


图 11-3-4 孤岛原油减压渣油在钼系分散型催化剂作用下转化率与生焦量的关系

1—无催化剂；2—加入钼系分散型催化剂

悬浮床加氢工艺是将分散得很细的催化剂或添加物与原料油及氢气一起通过反应器进行转化。此过程以热反应为主,催化剂和氢气的存在主要是抑制大分子化合物的缩合生焦反应,另一方面也在一定程度上促进加氢脱硫反应。同时,催化剂或添加物的存在,还会成为沉积焦炭的载体,可很大程度地减少反应器壁的结焦。

悬浮床重油加氢工艺所用的催化剂或添加物一般并不是负载型的,而是分散型的,分散得越细效果越佳。许多含有铁、钼、镍等元素的有机或无机盐类以及天然矿物甚至煤粉等都可以用作悬浮床加氢的催化剂或添加物。由于在大多数情况下,悬浮床加氢的催化剂或添加物是一次性使用,所

以一般选用价廉易得的物质。

悬浮床加氢的工艺比较简单,可用以加工重金属含量和残炭值很高的劣质重油,其反应温度在 420~480℃ 之间,压力为 10~20MPa。裂化转化率可达 70~90%,其产物以中间馏分为主,可作为进一步轻质化的原料。但是,其残渣油中还混有固体,需要作进一步的处理。

图 11-3-4 为孤岛原油减压渣油临氢热转化及在钼系分散型催化剂作用下临氢转化的对比。由图可见,当转化率相同时,钼系分散型催化剂可显著降低反应体系的生焦量;换言之,在相同的生焦率的条件下,钼系分散型催化剂可以较大幅度地提高其转化率。

表 11-3-10 所列为以  $\text{FeSO}_4$  为催化剂时洪多渣油的悬浮床加氢结果。

表 11-3-10 洪多渣油悬浮床加氢结果

反应条件		产物分布, m%			
催化剂用量, m%	0.5~5.0 (FeSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	气 体	7.5		
温度, °C	420~480	石脑油	21.9		
压力, MPa	10~15	柴油馏分	30.5		
空速, h <sup>-1</sup>	0.5~3.0	减压馏分	28.1		
氢耗, m%	1.5~3.0	残渣油	12.0		
原料及产物性质	原 料	石 脑 油	柴 油 馏 分	减 压 馏 分	残 渣 油
沸程, °C	—	初馏~204	204~343	343~524	>524
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.022	0.7657	0.8764	0.9310	>1.0
硫, m%	5.04	0.30	1.9	2.4	5.6
氮, m%	0.44	0.12	0.20	0.32	1.2
残炭, m%	24.6	—	—	—	68.3
镍及钒含量, ppm	230.6	—	—	—	1100

经研究,减压渣油在悬浮床加氢中的反应途径总的来看与单纯的热转化相似,一方面是胶质转化为油份、馏分油和气体,另一方面是胶质缩合为沥青质进而成焦炭。

#### 第四节 氢气的制取

前已述及,催化重整的副产氢气是石油加氢过程所需氢气的重要来源,但是这一般只能满足氢耗低的加氢精制过程的需要,对于耗氢高达 2~4m% 的加氢裂化过程则往往还需要增加专门生产氢气的装置。在炼油厂中生产氢气的方法主要有烃类水蒸气转化法和部分氧化法,此外还可以从含氢气体中回收氢。

##### 一、烃类水蒸气转化法制氢

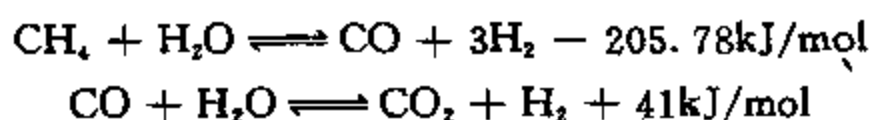
烃类水蒸气转化制氢的原理流程如图 11-4-1 所示。

##### 1. 原料的脱硫

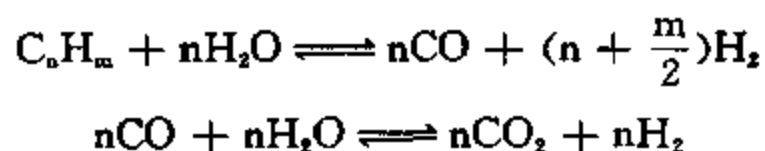
由于水蒸气转化制氢工艺所用的各种催化剂都易被硫化物中毒而丧失活性,所以通常要求其原料中的硫含量脱至 0.5ppm 以下。对于轻烃,常以 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂进行加氢脱硫;对于气体原料则可用 ZnO 在 400°C 左右脱硫。

##### 2. 烃类水蒸气转化

在水蒸气转化反应炉管内,在催化剂的存在下,甲烷或轻烃进行转化及一氧化碳变换反应。当原料为甲烷时,其基本反应为:



当原料为轻烃时,其反应的通式为:



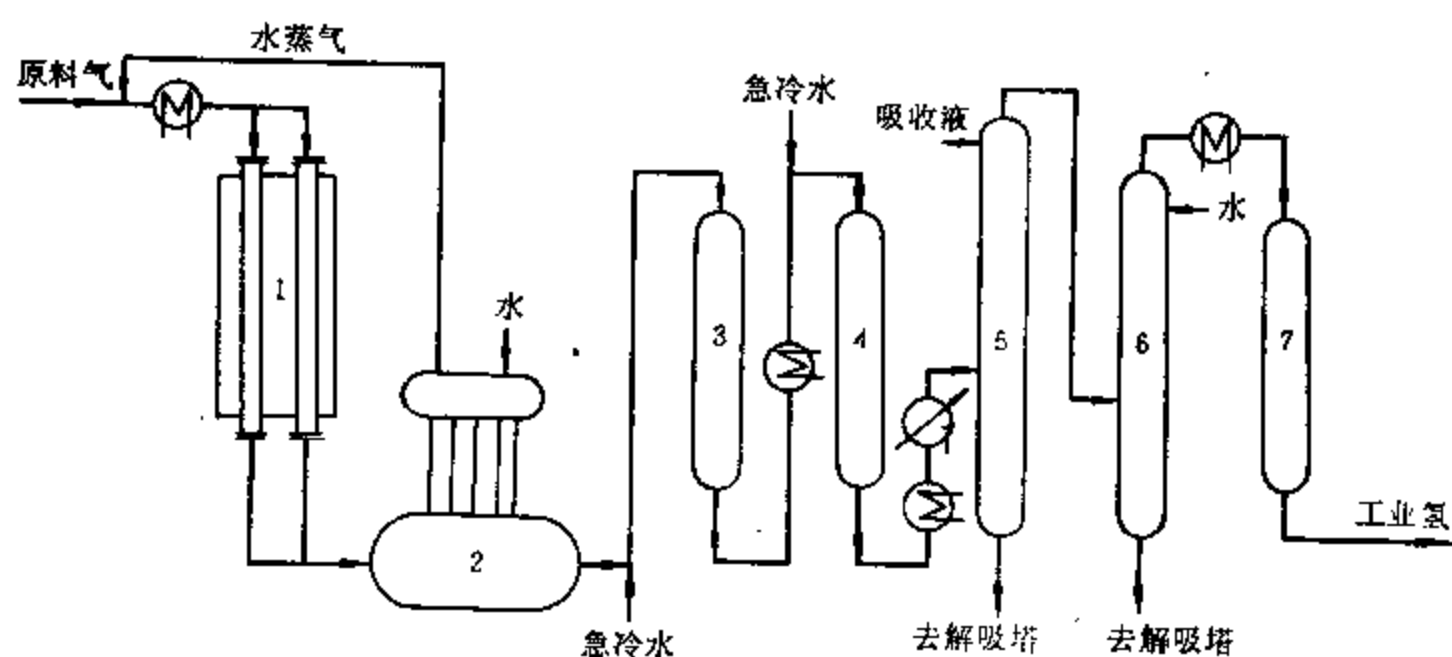


图 11-4-1 烃类水蒸气转化制氢原理流程

1—转化炉；2—废热锅炉；3—CO 中温度变换反应器；4—CO 低温温度变换反应器；5—CO 吸收塔；6—水洗塔；7—甲烷化反应器。

此反应所用的催化剂是镍系的，近年来还常加入铜，载体是耐高温的氧化铝。同时，其载体中还含有碱性的助剂，以抑制催化剂的积炭。

此反应的影响因素有温度、水碳比和压力等。

#### (1) 温度的影响

烃类的水蒸气转化是一个强吸热反应，如表 11-4-1 所示，其反应平衡常数随温度的升高而增大，所以高温对反应有利。这一点从图 11-4-2 中也可以清楚地看出。但是，提高温度受到反应炉管材质最高允许使用温度的限制，工业上一般控制在 800℃ 左右。

表 11-4-1 不同温度下甲烷转化及一氧化碳变换反应平衡常数

温度, ℃	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ 反应平衡常数 $K_1$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 反应平衡常数 $K_2$
500	$5.86 \times 10^{-3}$	126
600	0.38	27.08
700	7.4	9.017
900	$1.307 \times 10^3$	2.204

#### (2) 水碳比的影响

所谓水碳比是水蒸气分子数与制氢原料中碳原子数之比，它是烃类转化制氢过程的一个重要的操作参数。从图 11-4-2 可以看出水碳比对产气组成的影响。增加水碳比有利于原料的充分利用，同时可以防止催化剂积炭，所以实际采用的水碳比较按化学平衡计算的理论值要大得多。但是，水碳比过高会导致蒸汽消耗过多，反应管内的压力降太大，能耗也过高。目前工业上采用的水碳比一般为 4~6。对于以甲烷为主的原料可以用较小的水碳比，而对于分子量较大的轻烃则需用较大的水碳比。

#### (3) 压力的影响

烃类水蒸气转化反应产物的分子数是大于其原料的，由此可以判定低压对反应有利。但是

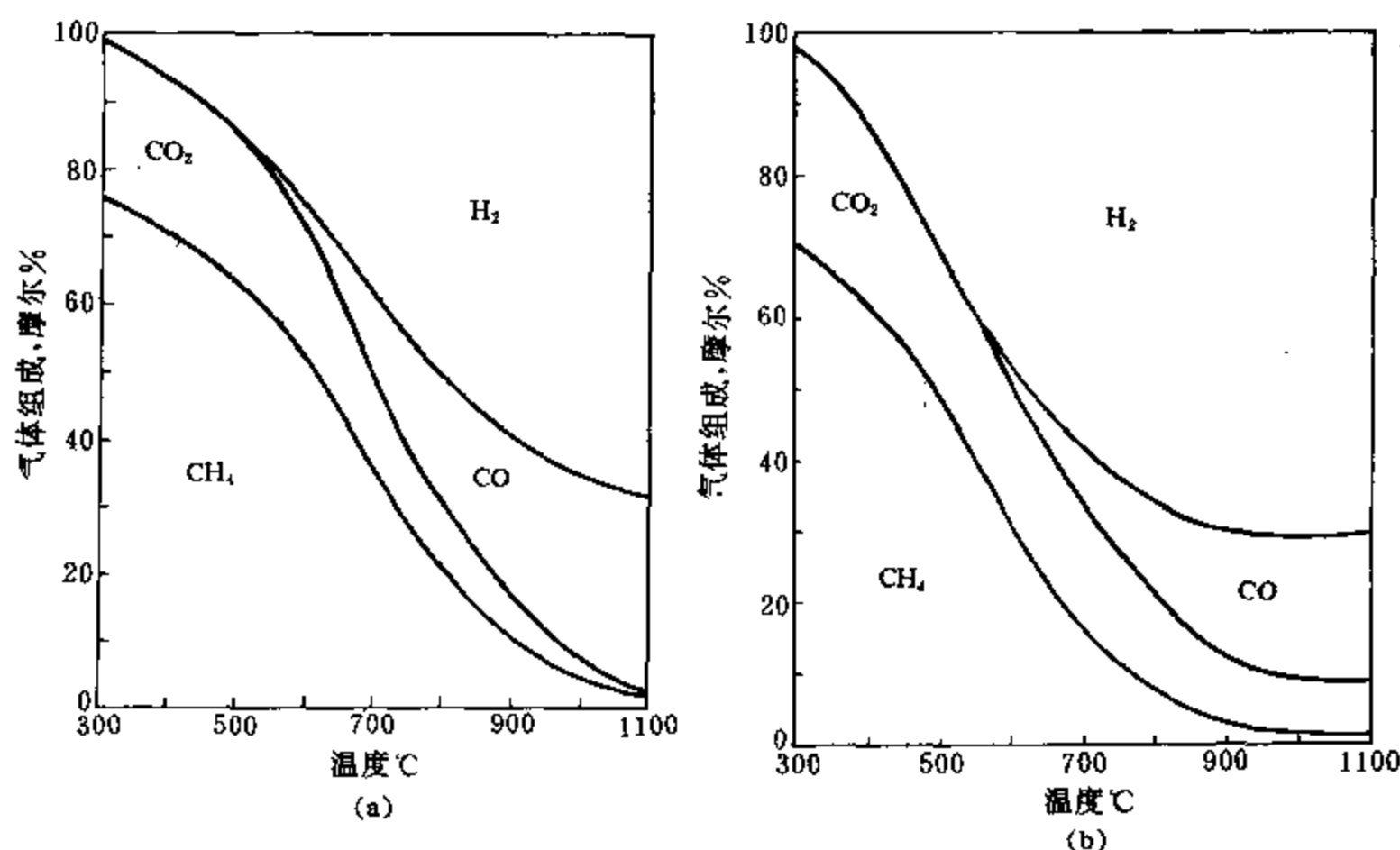


图 11-4-2 不同温度 and 不同水碳比下转化反应所产干气平衡组成  
(反应压力为 2.5MPa)

a—水碳比为 1.4; b—水碳比为 4.0

在工业上仍采用在加压下进行反应,这是由于所产氢气都将在有压力的情况下利用,所以总的来看在压力下制氢在经济上更为有利。对于因加压导致对转化反应的不利影响,可以用提高反应温度及水碳比来加以弥补,但所用的压力一般不超过 2.5MPa。

表 11-4-2 所列为轻烃水蒸气转化后所得干气的典型组成。由此可见其中还含有相当量的 CO 及 CO<sub>2</sub>,以及少量甲烷,这些都需要进一步加以转化和脱除。

表 11-4-2 轻烃水蒸气转化所产干气典型组成  
(2.07MPa, 850°C, 水碳比 4)

组 分	含量, mol%	组 分	含量, mol%
CH <sub>4</sub>	2.0	CO <sub>2</sub>	12.0
CO	14.5	H <sub>2</sub>	71.5

### 3. 化学净化法

化学净化法包括一氧化碳变换、脱除二氧化碳及甲烷化三个步骤。

#### (1) 一氧化碳变换

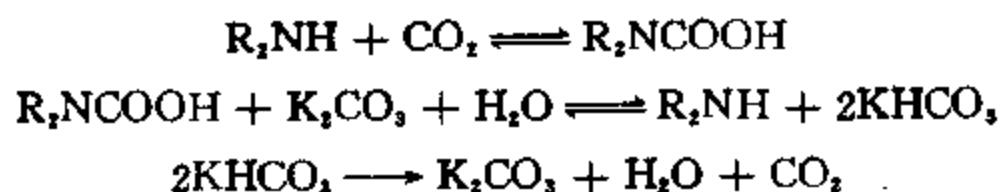
从水蒸气转化炉出来的转化气中含有的 CO,需在催化剂作用下与水蒸气进行反应生成 H<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub>。前已述及此反应是放热的,所以采用较低的温度对反应有利。但是,温度太低反应速度又太慢。所以,在工业上采用中温变换和低温变换两段反应的方法,这样既可加快反应速度又可达到较高的转化率。

中温变换采用 Fe-Cr 系催化剂,反应温度为 400°C 左右。通过中温变换,气体中 CO 可较快

地下降至 1~3v%。然后再在 180~230℃ 下进行低温变换,在 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的作用下,CO 的浓度可进一步降至 0.1~0.5v%。

### (2) 二氧化碳的脱除

经过中温和低温变换,气体中所含的 CO<sub>2</sub> 约占 20% 以上。脱除 CO<sub>2</sub> 的方法很多,目前常用的是热碳酸钾、二乙醇胺吸收法。吸收溶液的组成为:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 25~30%;二乙醇胺,3%;V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.7~0.8%。其反应为:



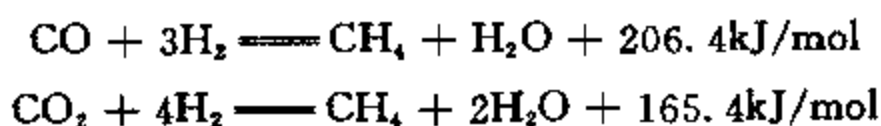
式中的 R<sub>2</sub>NH 表示二乙醇胺。溶液中加入少量 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的目的是使之在设备表面与氧化铁形成一层络合物保护膜,以减少设备的腐蚀。

此法是可逆吸收过程,吸收 CO<sub>2</sub> 是在较低的温度下进行(60~70℃),而解吸则在较高的温度下进行(80~100℃)。经过两段吸收后,气体中的 CO<sub>2</sub> 含量可降至 0.1v% 以下。

除此以外,脱除二氧化碳的方法还有加压水洗法、环丁砜法等。

### (3) 甲烷化反应

经过脱除 CO<sub>2</sub> 后的气体中仍含有少量的 CO<sub>2</sub> 和 CO,它们会使加氢催化剂中毒,并影响最终氢气产品纯度,所以最后还需用加氢的方法把它们转化为甲烷。CO 和 CO<sub>2</sub> 的甲烷化反应为:



甲烷化是强烈的放热反应,可见温度较低对平衡有利。常用的甲烷化催化剂是镍系的,其反应温度为 300~350℃。

### 4. 变压吸附净化法

变压吸附(Pressure swing adsorption, 简称 PSA)净化法,是利用变压吸附过程代替化学净化法中的低温变换、脱二氧化碳及甲烷化,这样可使流程简化,所得氢气纯度可达 99%。

变压吸附过程是以分子筛(4A、5A 或 13X)或活性炭为吸附剂,在较高的压力下选择性吸附氢气中的杂质(CO、CO<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> 等),获得高纯度的氢气,然后再降低压力使杂质解吸,吸附剂得到再生。在整个过程中,只是不断改变系统内的压力而温度不变。

影响变压吸附过程的因素有温度、压力、原料气组成及吸附剂性能等。变压吸附属放热的物理吸附,所以低温有利于吸附,但也不宜过低,一般采用常温(40℃ 左右)。一般采用的压力为 1.0~4.0MPa,当压力过高时,氢回收率反而下降。因为水蒸气最容易被吸附,同时又会降低吸附剂的强度,所以必须严格控制原料气中的含水量。此外,原料气中也不能含有较重的烃类,否则会因不易解吸而造成吸附剂再生的困难。

用变压吸附法得到的氢气纯度较高,成本较低,但投资稍高。

近年来,有的炼厂开始用变压吸附的方法从含氢浓度较低的炼厂气中获得较高浓度的氢气,以供进一步利用。此外,用膜分离的技术富集氢气也已在炼厂中开始应用。分离气体所用的膜可用聚砜、聚酯、醋酸纤维、聚酰亚胺等不同材料组成,工业上使用的膜分离器有中空纤维式和卷式两种。用膜分离法回收氢的纯度一般为 86~95v%,最高可达 99v%,但纯度越高则氢的回收率越低。



## 二、烃类部分氧化法制氢

在部分氧化法中,氢气是由烃类高温热解而得到的,而热解所需的热量则是由部分烃类原料燃烧所提供的。此工艺是纯粹的热过程,无需用催化剂。其原料可以从天然气直至渣油或沥青,在工业上常用较重的原料。

进入部分氧化反应器前,原料及氧化剂均需预热至 300℃左右。如需制氢,所用的氧化剂应为纯氧;如为合成氨提供原料气,则可用空气。反应温度约在 1000~1600℃之间,压力为 3~8MPa。原料及氧化剂必须均匀混合,否则局部氧浓度太大会使局部温度过高,而局部氧浓度太低则会导致生焦量增多。反应过程中,原料的燃烧和裂解部分的比例必须适当,这可以用通入水蒸气的方法来加以调节。随着原料的变重,其生焦量增大,如用气态原料,其生焦量仅为 0.1m%,而用重油时则达 3m%左右。

所产气体需除去炭黑,并脱除  $H_2S$ ,才能进入一氧化碳变换反应器,然后再用化学吸收法除去  $CO_2$ ,最后再经甲烷化得到氢气。

用不同原料部分氧化所得气体的组成及反应条件列于表 11-4-3。由表可见,所用的原料越重,需要通入的水蒸气越多,所产气体中氢的浓度越低。

表 11-4-3 不同原料部分氧化法操作条件及所产气体组成

原 料	天然气	直馏轻油	减压渣油	沥 青
反应条件				
压力,MPa	6	6	6	6
氧量,Nm <sup>3</sup> /kg 原料	0.79	0.88	0.71	0.67
水蒸气量,kg/kg 原料	0.2	0.4	0.45	0.50
产气量,Nm <sup>3</sup> /kg 原料	3.0	3.2	2.9	2.8
产气组成(干基),v%				
CO <sub>2</sub>	4.3	5.2	4.2	4.5
CO	31.7	41.3	47.2	47.7
H <sub>2</sub>	56.3	51.5	45.8	44.2
CH <sub>4</sub>	0.6	0.6	0.6	0.6
H <sub>2</sub> S	—	} 0.01	0.8	1.6
COS	—		0.03	0.06

部分氧化法的优点是可以比较便宜的重油作原料,对原料的硫含量没有限制,同时,由于反应压力较高可节省压缩氢气的费用;但是,其缺点是需要专门的空气分离装置以提供纯氧,所需的投资较高、成本较贵。

## 主要参考文献

1. 侯祥麟主编,中国炼油技术,中国石化出版社,1991。
2. 林世雄主编,石油炼制工程(第二版),石油工业出版社,1988。
3. 李玉敏,工业催化原理,天津大学出版社,1992。
4. 马加利尔,P. 3.,石油化学加工过程理论基础,徐亦方等译,石油工业出版社,1982。
5. 勒巴日等著,接触催化,李宣文、黄志渊译,石油工业出版社,1984。

6. 拉钦科, E. П. 等著, 炼油工业加氢催化剂, 黄志渊、史济群、李奉孝译, 中国石化出版社, 1993.
7. Hobson, G. D. , *Modern petroleum Technology*, 5th ed. , John Wiley and Sons, Chichester 1984.
8. Speight, J. G. , *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua* , Marcel Dekker, Inc. , 1981.
9. Girgis, M. J. , Gates, B. C. , *Ind. Eng. Chem. Res.* , 30(9), 2021 (1991).
10. Delmond, B. , *Catalysts in Petroleum Refining* 1989, Elsevier Science Publishers B. V. , Amsterdam, 1990.

## 第十二章 高辛烷值汽油组分的制取

前已述及,石油的热转化和催化裂化会产生相当量的裂化气。这些以低分子烃类为主的气体当然是很好的燃料,但是直接去烧掉未免可惜。因为其中含有相当多的烯烃,是很宝贵的有机合成原料,用这些烯烃可以制取高辛烷值汽油组分以及一系列石油化学品。本章只涉及由低分子烃类制取高辛烷值汽油组分的4个主要过程:烷基化、叠合、异构化和醚类的合成。至于石油化学品的合成则在第十四章中介绍。

大家知道,直馏汽油的辛烷值一般比较低,即使是催化裂化汽油,其RON也只有88左右,一般还不能达到90号汽油的要求。如需生产93和97号汽油,那就更是必须调入高辛烷值组分。如第五章第一节中所述,在各种烃类中异构烷烃和芳香烃的辛烷值较高,同时调入轻烃(如丁烷)或添加四乙基铅也都可以改善汽油的抗爆性能。但是四乙基铅是剧毒物质,芳香烃尤其是苯也有毒性,轻烃容易挥发并与NO<sub>x</sub>经光化学反应产生对人体有害的臭氧。所以,今后汽油中不仅不能再加铅,对其中芳烃尤其是苯的含量也将限制,同时也将进一步降低汽油的蒸气压以减少轻烃的挥发。因此,辛烷值较高而又有利于保护环境的异构烷烃和醚类,就成为高辛烷值汽油的主要调合组分。

表12-0-1所列为美国和我国车用汽油构成的比较。如表所示,我国的车用汽油以催化裂化汽油为主,约占70m%,催化重整汽油的量很少,只占2.5m%,而烷基化油不到百分之一。美国的车用汽油中,催化裂化和催化重整汽油各约占1/3,烷基化油占到1/10,MTBE也达1.4v%。可见,我国还应大力发展异构烷烃和醚类高辛烷值汽油组分的生产。

表 12-0-1 我国及美国车用汽油的构成

调 合 组 分	我国(1990年),m%	美国(1989年),v%
直馏汽油	18.5	3.3
催化裂化汽油	70.9	35.5
催化重整汽油	2.5	34.0
热转化汽油	1.7	0.6
加氢汽油	3.9(加氢精制)	2.0(加氢裂化)
烷基化油	0.8	11.2
异构化油	—	5.0
MTBE	—	1.4
丁 烷	—	7.0
其 它	1.7	—
抗爆性	RON 80.9	抗爆指数 88.5

## 第一节 催化烷基化

### 一、概 述

催化烷基化(Catalytic alkylation)是有机合成中应用很广泛的反应,本节涉及的仅是异丁烷对低分子烯烃(丙烯和丁烯)的烷基化以合成高辛烷值异构烷烃的过程。此外,在石油化学工业中,还有由乙烯或丙烯与苯进行烷基化反应以制取乙基苯或异丙基苯等过程。

烷基化的原料主要是催化裂化气体中的  $C_4$  馏分,有时也包括丙烯。烷基化的产物称为烷基化油(Alkylate),如果完全以异丁烷及丁烯为原料,则其产物也可称为工业异辛烷。烷基化油的研究法辛烷值 RON 可达 93~96。烷基化工艺由于能较充分地利用炼厂气中的异丁烷和烯烃,现已成为制取高辛烷值汽油组分的最重要手段。

目前,工业上广泛采用的烷基化催化剂有硫酸和氢氟酸,这两种烷基化工艺都已有近半个世纪的历史。由于它们瑕瑜互见,各具特点,在基建投资、生产成本、产品收率和产品质量等方面都比较接近,因此,这两种方法得以长期共存,均被广泛采用。目前,在世界上,硫酸法烷基化和氢氟酸法烷基化的生产装置大致各占一半。

表 12-1-1 所列为硫酸和氢氟酸的一些性质,可见,氢氟酸的密度、沸点、熔点、粘度、表面张力都显著低于硫酸的,而对异丁烷的溶解能力则要大得多。表 12-1-2 为两种方法所产烷基化油性质的典型数据。

表 12-1-1 硫酸和氢氟酸的性质

性 质	98%浓度硫酸	氢氟酸
密度, $g/cm^3$	1.836(20℃)	0.988(14℃)
沸点,℃	332.4	19.4
熔点,℃	0.1	-83.4
粘度, $mPa \cdot s$	33.0(15℃)	0.53(0℃)
表面张力, N/m	0.055(20℃)	0.0086(18℃)
异丁烷溶解度, m%	0.070(26.6℃)	2.7(13℃)

表 12-1-2 硫酸法及氢氟酸法所产烷基化油的性质

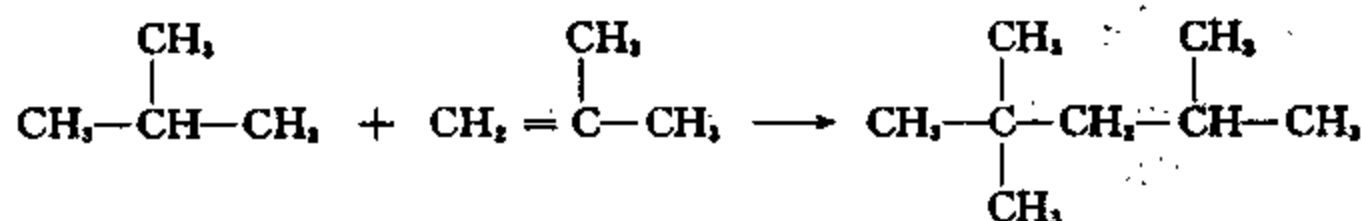
产物性质	硫酸法烷基化油	氢氟酸法烷基化油
密度(20℃), $g/cm^3$	0.6876~0.6950	0.6892~0.6945
馏程,℃		
初馏点	39~48	45~52
10%	76~80	82~88
50%	104~108	103~107
90%	148~178	119~127
干点	190~201	190~195
蒸气压, kPa	54~61	40~41
胶质, mg/100mL	0.8~1.3	~1.8
辛烷值, RON	93.5~95	92.9~94.4
MON	92~93	91.5~93

由于硫酸和氢氟酸都具有较强的腐蚀性,氢氟酸还有毒性,从生产安全和保护环境的角度看都不是理想的催化剂。所以,近年来各国都在开展用固体超强酸作为烷基化催化剂的研究工作,但迄今尚未达到工业化的程度。

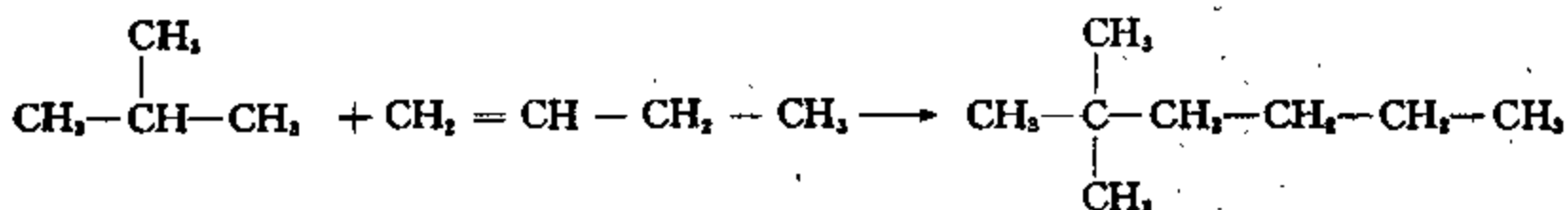
## 二、异丁烷与烯烃的烷基化反应

由于叔碳上的氢原子要比仲碳和伯碳上的氢原子活泼得多,所以,只有异构烷烃才能与烯烃发生烷基化反应。异丁烷与丁烯的各种异构体及丙烯的反应如下:

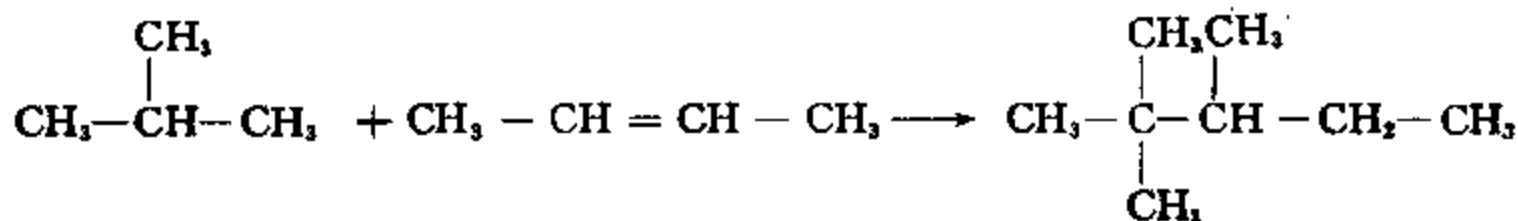
### 1. 异丁烷与异丁烯反应生成 2,2,4-三甲基戊烷



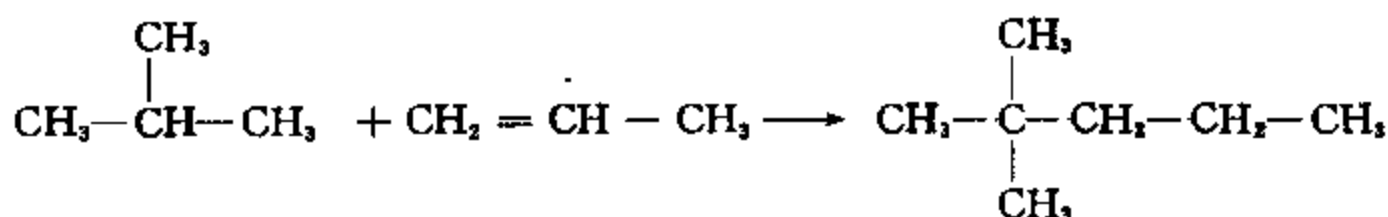
### 2. 异丁烷与 1-丁烯反应生成 2,2-二甲基己烷



### 3. 异丁烷与 2-丁烯反应生成 2,2,3-三甲基戊烷

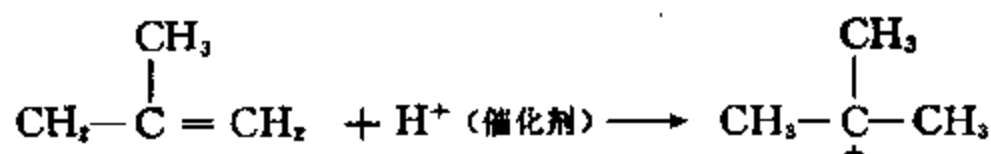


### 4. 异丁烷与丙烯反应生成 2,2-二甲基戊烷

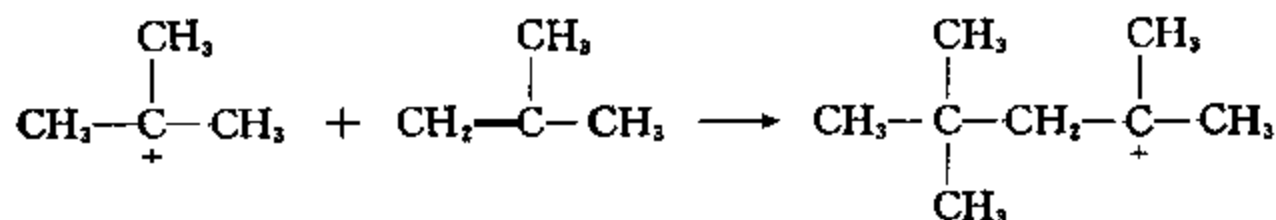


由于酸性催化剂( $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HF}$ )的存在,异丁烷与烯烃的烷基化反应是遵循正碳离子链反应历程进行的。例如:

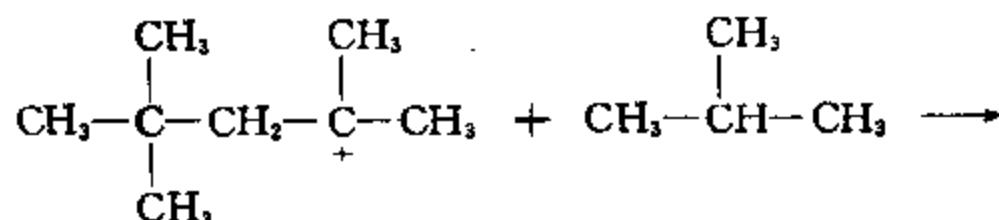
引发反应

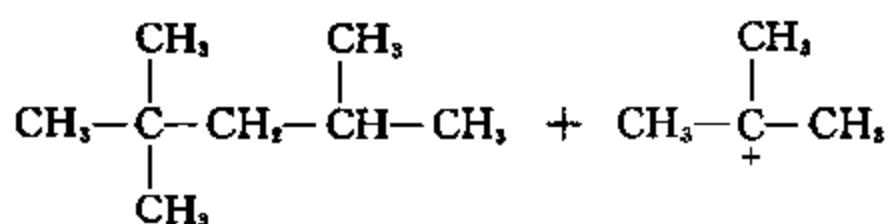


加成反应:

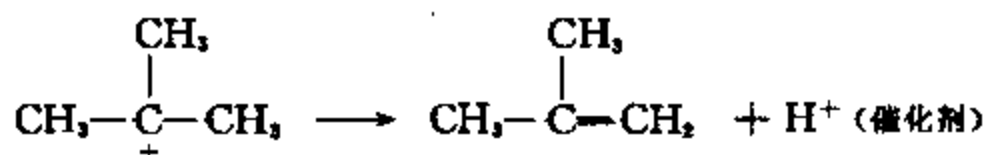


链增长反应:





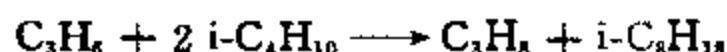
链的终止反应:



此外,在酸性催化剂作用下还发生下列副反应:

1. 异构化反应 原料的 1-丁烯会异构化为 2-丁烯,它们又都会异构化为更活泼的异丁烯。此外,加成生成的  $\text{C}_7$  和  $\text{C}_8$  正碳离子也会发生异构化反应,所以烷基化的产物是许多异构体的混合物。此反应有利于提高产物的辛烷值。

2. 氢转移反应 当异丁烷与丙烯进行烷基化反应时,通过氢转移可以产生丙烷和异辛烷,如:



这样,其产物中除  $\text{C}_7$  异构烷外还有  $\text{C}_8$  异构烷。同样,当异丁烷与戊烯进行烷基化反应时,也会产生戊烷和异辛烷。

3. 叠合反应 在酸性催化剂作用下,丁烯会发生二聚、三聚等反应,产生分子量更大的烯烃。

4. 裂化反应 较大的正碳离子可裂化为一个较小的正碳离子和一个烯烃分子,两者又都可以分别进一步反应生成各种异构烷烃。所以,烷基化油中还会含有少量分子中碳数小于原料分子的碳数之和的产物。

5. 催化剂络合反应 当反应条件不适宜时,在催化剂酸相中会生成高度不饱和的络合物。这在氢氟酸烷基化时称为酸溶性油,在硫酸烷基化时称为红油。

异丁烷与烯烃的烷基化反应是放热反应,其反应热随烯烃分子的大小而异,大体为 600~850kJ/kg 烷基化油,所以低温对此反应有利。由表 12-1-3 中所列不同温度下的平衡常数也可看出,在 300K 时烷基化反应的平衡常数远大于 500K 时的。所以,工业上一般采用的温度为 10~35℃。当温度过高时,叠合副反应加剧,从而导致烷基化产物的终馏点过高和辛烷值下降。由于反应需在液相进行,所以,系统必须保持一定的压力(0.3~1.2MPa),以使反应物异丁烷和丁烯处于液态。

表 12-1-3 异丁烷与烯烃烷基化反应的平衡常数

反 应	平衡常数, $K_p$	
	300K	500K
异丁烷+乙烯→2,3-二甲基丁烷	$1.64 \times 10^9$	$2.99 \times 10^4$
异丁烷+丙烯→2,3-二甲基戊烷	$3.9 \times 10^8$	34.5
异丁烷+异丁烯→2,2,4-三甲基戊烷	$1.43 \times 10^5$	0.617
异丁烷+2-甲基-2-丁烯→2,2,5-三甲基己烷	$4.3 \times 10^3$	$7.45 \times 10^{-2}$

在烷基化过程中,反应物与催化剂是两个液相,而反应物只有溶入催化剂相内后才能发生反应。就在催化剂中的溶解度而言,异丁烷要比烯烃小得多,为此,在反应体系中需要设法显著提高异丁烷的浓度,以增大其溶入催化剂中的量。提高反应体系中烷烃对烯烃的比例(烷烯

比)的另一个作用,是可以抑制烯烃叠合和酸催化剂络合等副反应。在工业上,常用异丁烷大量循环的方法来提高烷烯比。

不言而喻,为使烷基化反应物和催化剂这两个液相充分接触,必须使它们形成很好的分散体系。

### 三、原料对烷基化过程的影响

#### 1. 原料中烯烃组成的影响

由表 12-1-4 可见,烷基化油的辛烷值与原料中烯烃分子的碳原子数有关,其中以丁烯与异丁烷反应产物的辛烷值最高。因此应选择以丁烯为主要成分的烯烃原料。由于原料和产物都会发生异构化反应,所以 1-丁烯、2-丁烯与异丁烯烷基化产物的组成和辛烷值大体接近。

表 12-1-4 原料烯烃对烷基化油辛烷值的影响

原料烯烃	丙 烯	丁 烯	戊 烯
RON	89~92	94~97	92~93
MON	88~90	92~94	90~92

从表 12-1-4 还可以看出,烷基化油的 RON 与 MON 差别很小。这两者的差值(RON-MON)称为汽油的敏感度(Sensitivity),它表示发动机工作条件对汽油抗爆性的感应性。富含烷烃的汽油(如烷基化油)的敏感度最小(只有 1~3),富含芳烃的汽油(如重整汽油)的敏感度较大(为 6~8),而富含烯烃的汽油的敏感度最大(略大于 10)。

#### 2. 原料中杂质的影响

无论硫酸法烷基化或氢氟酸法烷基化,酸耗在操作费用中都占有很大比重。为了保证酸催化剂的浓度,必须严格限制原料中的含水量,同时在进反应器前还需专门脱水。此外,还需控制硫和二烯烃等其它杂质含量,否则会导致酸耗量过大。表 12-1-5 中列出了烷基化原料中各种杂质的允许含量。

表 12-1-5 烷基化原料中各种杂质的允许含量

杂 质	杂质允许含量	
	氢氟酸烷基化	硫酸烷基化
水, ppm	<500	<500
总硫, ppm	<20	<100
二烯烃, m%	<0.5	<0.2
乙烯, ppm	—	<10
甲醇, ppm	<50	<50
甲基叔丁基醚, ppm	<50	—
二甲醚, ppm	<100	—

表 12-1-6 中所列为烷基化原料和烷基化油 C<sub>4</sub> 馏分的典型组成。原料中主要是异丁烷和异丁烯,产物主要是 2,2,4-三甲基戊烷。

表 12-1-6 烷基化的原料及烷基化油 C<sub>8</sub> 馏分典型组成  
(催化剂为氢氟酸)

组 成	含 量, v%	组 成	含 量, v%
原 料		烷基化油 C <sub>8</sub> 馏分 (MON)	
乙 烷	0.04	2,2,4-三甲基戊烷(100)	45.24
丙 烯	1.03	2,2,3-三甲基戊烷(100)	1.14
丙 烷	0.63	2,3,3-三甲基戊烷(99.4)	9.34
异丁烷	49.95	2,3,4-三甲基戊烷(95.9)	10.26
正丁烷	3.33	2,3-二甲基己烷(78.9)	4.50
1-丁烯	13.25	2,4-二甲基己烷(69.9)	5.75
异丁烯	25.69	2,5-二甲基己烷(55.7)	3.79
反-2-丁烯	4.73		
顺-2-丁烯	1.24		
C <sub>5</sub>	0.11		
水, ppm	17		
硫, ppm	<5		
异丁烷/丁烯	1.11		

#### 四、硫酸法烷基化

##### 1. 概 述

硫酸法烷基化的反应器有阶梯式和管壳式两种。为了使反应保持在较低的温度下进行,前者采用反应物本身部分蒸发吸热降温,后者采用的是反应后流出物节流膨胀致冷的方法。

图 12-1-1 为阶梯式反应器硫酸法烷基化原理流程。

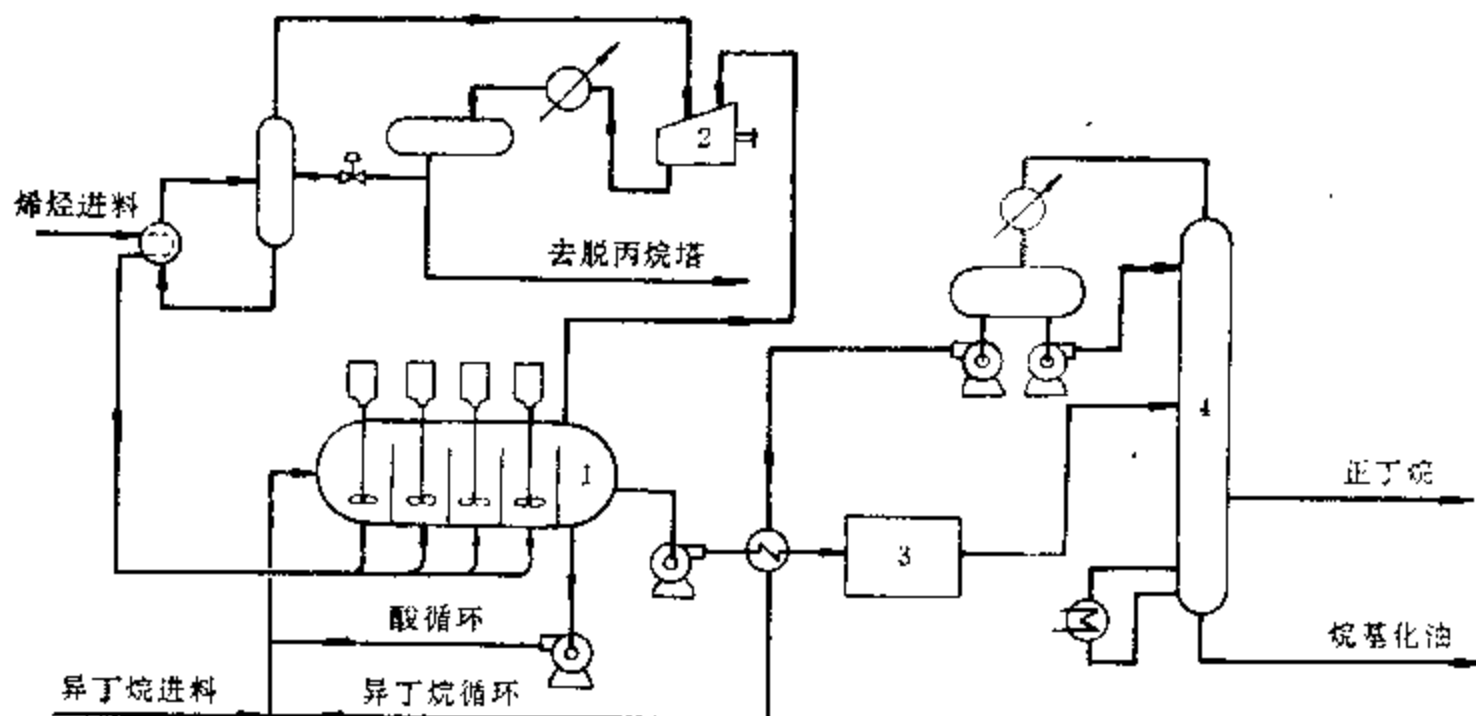


图 12-1-1 阶梯式反应器硫酸法烷基化原理流程

1—阶梯式反应器;2—压缩机;3—碱洗器;4—脱异丁烷塔



多段阶梯式反应器中每一段都设有搅拌器以使烃类原料和硫酸乳化。硫酸和异丁烷从反应器的第一段流入,并顺序通过各段。烯烃则分成若干份分别加入各段。反应器中的各段均有一部分烃类蒸发,以吸收反应所放出的热量,维持较低的反应温度。所蒸发出的烃类经压缩机压缩后,冷凝液化,再脱去丙烷后回入反应系统。从最后一个反应段溢出的硫酸和烃类的乳状液在沉降段中分离成硫酸和烃类两相。硫酸可循环回反应器重复使用,而烃类则经碱洗除去杂有的酸后,送入脱异丁烷塔。反应后的烃相经分馏后可得到异丁烷、正丁烷及烷基化油,异丁烷循环回入反应器继续进行反应。

图 12-1-2 为管壳式反应器的示意图。其特点是反应器内设有叶轮搅拌器,使硫酸和烃类在内部高速循环,以形成乳状液。反应后的酸-烃乳状液进入沉降器,分出的硫酸返回反应器重复使用,而从沉降器分出的反应流出物则经压力控制阀减压后流经反应器内的取热管束,部分气化吸收反应热,以保持反应器处于低温。

## 2. 主要影响因素

### (1) 反应温度

前已述及,烷基化反应是在较低的温度下进行的,对于硫酸法烷基化其适宜的反应温度为  $8\sim 12^{\circ}\text{C}$ 。如反应温度过高,会加剧烯烃的叠合和酯化等副反应,导致烷基化油的辛烷值降低(见图 12-1-3)、终馏点提高和酸耗的增大。而当反应温度过低时,则硫酸的粘度太高,这样不仅加大搅拌所需的功率,而且很难保证酸和烃的良好乳化,从而也会使烷基化油的辛烷值下降。

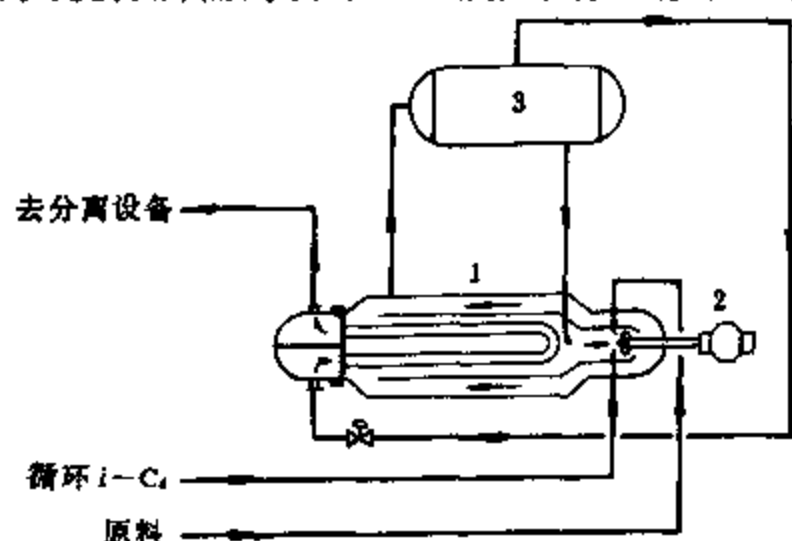


图 12-1-2 管壳式硫酸法烷基化反应器示意图

1—管壳式反应器;2—搅拌器;3—硫酸沉降器

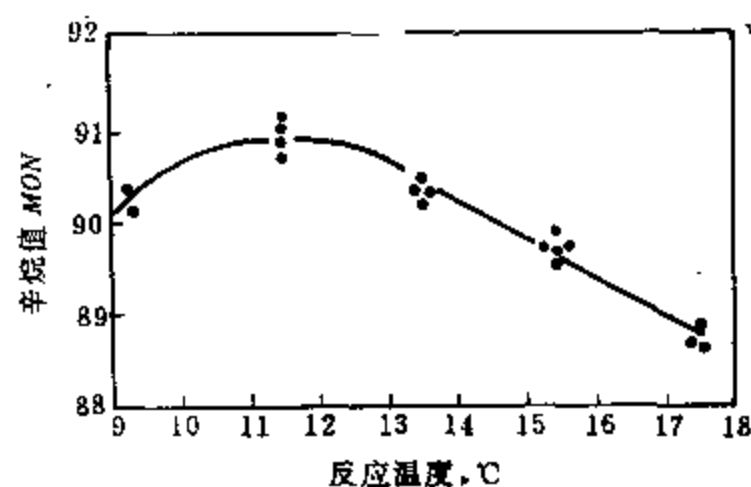


图 12-1-3 硫酸法烷基化反应温度对烷基化油辛烷值的影响

### (2) 硫酸的浓度

硫酸作为烷基化反应的催化剂,其浓度对反应的影响很大。当硫酸浓度高于  $99\text{m}\%$  时,  $\text{SO}_3$  会与异丁烷直接发生反应,既无谓地消耗原料又增大酸耗。而当硫酸浓度低于  $85\text{m}\%$  时,则其作为酸性催化剂的活性大大降低,同时还会使异丁烷在酸中的溶解度减小,其对设备腐蚀的危险性增大。硫酸的浓度还影响烷基化油的辛烷值,实践表明当硫酸浓度为  $95\sim 96\text{m}\%$  时,所产烷基化油的辛烷值最高。

在工业上,通常加入反应器的新鲜硫酸的浓度为  $98\sim 99\text{m}\%$ 。由于原料中带入的水以及副反应生成水的稀释,以及硫酸酯和酸溶性聚合物的生成,都会使硫酸的浓度在运转过程中逐渐降低。为了保证烷基化油的质量,同时避免稀酸对碳钢设备的腐蚀,当酸浓度降至  $88\sim 90\text{m}\%$  后即作为废酸排出。

硫酸的消耗在硫酸法烷基化生产成本中占的比重很大,因此需设法尽量减少酸耗。原料中杂质(尤其是丁二烯)的含量增多会引起酸耗的增大,原料烯烃中如含有丙烯和戊烯也会使酸耗显著加大,如表 12-1-7 所示。再者,反应条件不当,如温度过高或过低、混合分散得不好等也

会导致酸耗的增大。在硫酸法烷基化工业装置上,硫酸的消耗量约为 70~80kg/t 烷基化油。

为了保护环境和降低成本,装置所排出的废硫酸绝不能随意排放。应将废酸送往焚烧炉焚烧,在高温下生成  $\text{SO}_2$ ,再将  $\text{SO}_2$  进一步氧化为  $\text{SO}_3$ ,以回收硫酸。

表 12-1-7 异丁烷与各种烯烃烷基化的酸耗

项 目	烯 烃 原 料		
	丙 烯	丁 烯	戊 烯
硫酸耗量,kg/t 烷基化油	140~210	50~85	70~130

### (3) 酸烃比

研究表明,在反应体系中如硫酸与烃类的比例太小,则在分散乳化时酸不足以形成连续相,而烃类成为连续相。这样,一方面会使烷基化油的质量降低,同时又使酸耗增大。所以,在工业上采用的酸烃比为 1:1 至 1.5:1,以保证硫酸是处于连续相。由于硫酸的导热系数比烃类的要大得多,所以以硫酸为连续相能更有效地散去反应热,避免因局部温度过高而加剧副反应。

但是,酸烃比也不能过大,否则,一方面会减少烃类的进料量(因反应器的体积及反应所需时间是一定的),而降低装置的处理能力;另一方面,由于硫酸增多而使反应体系的粘度和密度增高,导致所需搅拌功率的增大。

### (4) 异丁烷与烯烃的比例

如前所述,为了提高酸相中异丁烷浓度以及抑制烯烃的叠合等副反应,在反应体系中需保持较高的烷烯比。在工业上,反应器进料中的烷烯比(或称外比)为(5~15):1,常用的为(7~9):1。在反应器中,由于烯烃在酸相中的溶解度比异丁烷高得多,同时烯烃又在反应过程中逐渐消耗,所以实际上分散在硫酸中的烃相的烷烯比(或称内比)则可达(300~1000):1。

鉴于提高烷烯比的目的是提高反应体系中异丁烷的浓度,在生产上常控制反应流出物中异丁烷的浓度不低于(60~70)%。

### (5) 烃类在硫酸中的分散状况

前已述及,在硫酸法烷基化中硫酸是连续相,烃类是分散相。一般认为烷基化反应的控制步骤是异丁烷向酸相的传质,所以搅拌速度对反应影响很大。由于酸和烃两相的密度差大,硫酸的粘度又大,所以,必须借助激烈的机械搅拌才能形成分散得很好的乳状液,才能增大两相间的接触面积和提高传质速度。此外,激烈的搅拌也有利于反应热量的传递,使反应器内的温度比较均匀。

由于激烈的搅拌可以改善反应体系的分散状况,提高其传质和传热效率,从而加速烷基化反应,减少副反应,所以可以提高烷基化油的辛烷值。

### (6) 反应时间

反应时间与搅拌的强度和两相分散状况有关,在一般情况下,硫酸法烷基化的反应时间为 20~30min。若时间过短,反应不完全,影响烷基化油产率。若时间过长,则不仅降低装置的处理能力,而且还会由于二次反应而使产物质量下降,辛烷值变小。

## 五、氢氟酸法烷基化

### 1. 概 述

用氢氟酸为催化剂进行烷基化的反应器有两种类型，一种是立管式的，另一种是管壳式的，图 12-1-4 所示为用立管式反应器的氢氟酸法烷基化原理流程。

异丁烷和烯烃原料进装置后，先经干燥器脱水至水含量小于 20ppm，以避免设备严重腐蚀。干燥后的原料与循环异丁烷混合后一起喷散入立管反应器内的酸相中。烷基化反应即在垂直上升的管道反应器中进行。反应后的物流进入沉降器，氢氟酸因其密度较大而沉降聚

积于底部，随即借助重力流经酸冷却器用水带走其反应热，然后回入反应管内循环使用。烃相由沉降器上部流出进入主分馏塔。主分馏塔塔顶馏出物为丙烷，因其中带有少量氢氟酸，所以还需用汽提塔加以脱除。异丁烷则从主分馏塔上部侧线抽出，并循环返回反应系统，正丁烷从塔下部侧线抽出，而塔底产物即为烷基化油。

为了使循环氢氟酸的浓度保持在一定的水平，还需用酸再生塔脱除酸中在运转过程中逐渐积累的酸溶性油和水。氢氟酸是腐蚀性强、易挥发的剧毒物质。按我国的规定，在车间空气中其浓度不能高于  $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，地面水中氟的最高允许排放浓度为  $1\text{mg}/\text{L}$ ，污水氟的最高允许排放浓度为  $10\text{mg}/\text{L}$ 。所以自系统排出的含氢氟酸的物流均需经过处理，最后与氯化钙进行反应，使之变成惰性的氟化钙。

由于碳钢与氢氟酸接触会在表面形成  $\text{FeF}_3$  保护膜，所以，除酸再生系统外，氢氟酸法烷基化的大部分设备可用碳钢制成。但须注意，在温度高于  $65^\circ\text{C}$  及酸浓度低于 90% 时， $\text{FeF}_3$  保护膜很容易脱落。

## 2. 主要影响因素

### (1) 反应温度

与硫酸法相比，氢氟酸法烷基化可在稍高的温度下进行。其通常的反应温度为  $25\sim 45^\circ\text{C}$ ，这样用水冷却即可脱去反应热，无需致冷。如反应温度过高，其副反应会增强，使烷基化油的收率和辛烷值下降。如反应温度过低，则会使有机氟化物大量生成，同时也使酸相与烃相难于分层，从而导致酸耗增大。

### (2) 氢氟酸的浓度

在运转过程中，由烃类原料带入的水会被吸水性很强的氢氟酸吸收，同时烃类原料中的含硫、含氧化合物以及丁二烯等杂质会转化为酸溶性油而存在于酸相中，从而使氢氟酸的浓度下降。

由表 12-1-8 可见，当氢氟酸的浓度下降时，烷基化产物中有机氟化物的含量将明显上升，影响产品的质量。若氢氟酸中含水量过高，则会加剧设备的腐蚀，因此须控制氢氟酸中的含水量不大于 3%。但是，氢氟酸中的含水量也不能小于 1%，否则其催化活性会太低。工业上一般控制氢氟酸中的含水量为 1.5~2.0%，循环氢氟酸的浓度为 85~95%。

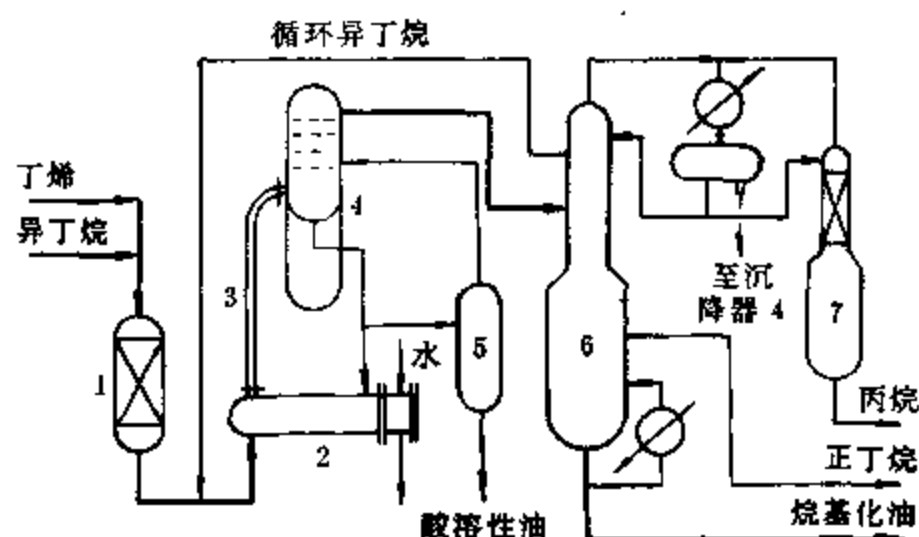


图 12-1-4 氢氟酸法烷基化原理流程

1—干燥器；2—酸冷却器；3—立管反应层；4—沉降器；  
5—酸再生塔；6—主分馏塔；7—氢氟酸汽提塔。

表 12-1-8 氢氟酸浓度对烷基化反应中有机氟化物含量的影响

(反应温度:27.8℃,烷烯比:5.2:1)

酸浓度,m%	92.0	88.7	86.0	84.0	80.0	78.0
产物中有机氟化物,m%	0.021	0.030	0.039	0.049	0.069	0.080

由于氢氟酸是挥发性的,所以比较容易再生,所以,该工艺的酸耗只有 0.4~0.6kg/t 烷基化油,比硫酸法烷基化的酸耗要小得多。氢氟酸的损耗主要是由于生成有机氟化物所致。

### (3) 烃类在氢氟酸中的分散状况

与硫酸相比,氢氟酸与烃类之间的相互溶解、相互分散要容易得多。所以在氢氟酸烷基化反应设备中无需设置机械搅拌器,只需通过高效喷嘴将烃类喷入氢氟酸中,即可较充分地分散。

### (4) 反应时间

由于氢氟酸的密度和粘度都比硫酸的小得多,所以氢氟酸法烷基化中两相间的传质速率比硫酸法的显著较快,所以其所需的反应时间比硫酸法的要短得多。工业上,反应物料在反应设备内的停留时间只需 20s 左右,因此可以用管式反应器来完成。

此外,与硫酸法一样需用较大的烷烯比和适当的酸烃比。

## 第二节 催化醚化

### 一、概述

在第五章第一节中已述及,分子量适中的醚类是很理想的高辛烷值汽油组分,目前最常用的是甲基叔丁基醚(MTBE),其辛烷值比烷基化油的高出 10~20 个单位。这些醚类不仅辛烷值高,同时因蒸气压不高、含氧量高等而排放污染物少,对保护环境非常有利。

甲基叔丁基醚的主要物性见表 12-2-1 及 12-2-2。

从异丁烯与甲醇合成 MTBE 的反应式为:

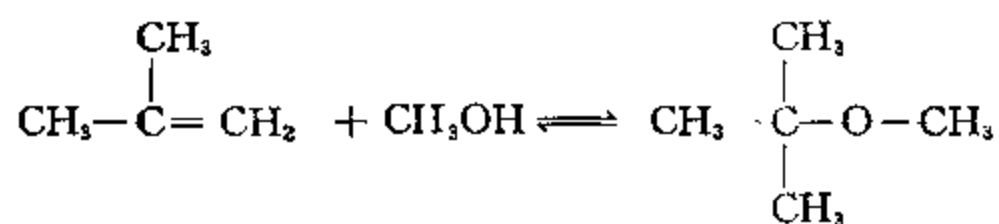


表 12-2-1 甲基叔丁基醚的主要物性

相对密度, $d_4^{20}$	0.7407	燃烧热, kJ/kg	38.2
沸点, °C	55.3	表面张力, mN/m	19.4
凝点, °C	-108.6	粘度(20°C), mPa·s	0.36
折光率, $n_D^{20}$	1.3694	爆炸极限(空气中), %	1.65~8.4
蒸气压(25°C), kPa	32.7	RON	118
蒸发热(沸点下), kJ/kg	337	MON	101
比热容(20°C), kJ/(kg·K)	2.18		

表 12-2-2 不同温度下甲基叔丁基醚的密度、蒸气压和溶解度

温度, °C	密度, g/cm <sup>3</sup>	蒸气压, kPa	溶解度, m%	
			水溶于醚	醚溶于水
0	0.7613	10.8	1.19	7.3
10	0.7510	17.4	1.22	5.0
20	0.7407	26.8	1.28	3.3
30	0.7304	40.6	1.36	2.2
40	—	60.5	1.47	1.5

工业上是以催化裂化气体中的异丁烯以及甲醇为原料,以强酸性离子交换树脂为催化剂,在固定床或膨胀床反应器内进行催化醚化(Catalytic etherification)的。反应在液相中进行。反应后的物流中除产物 MTBE 外,还有未反应的甲醇以及除异丁烯外的其它 C<sub>4</sub> 组分。由于甲醇与 C<sub>4</sub> 或 MTBE 都会形成共沸物,其产物分离可以有若干种方案,图 12-2-1 所示为其中的一种。在这个流程中,需用三个塔在压力下进行产物的分离。先在第一个塔内将甲醇与 C<sub>4</sub> 的共沸物蒸出,从塔底得到 MTBE 产物;再用水萃取的方法从共沸物中回收甲醇,然后再从甲醇水溶液中蒸出甲醇返回反应器。反应后所剩的 C<sub>4</sub> 组分主要是正丁烯和异丁烷等,可作为烷基化的原料。

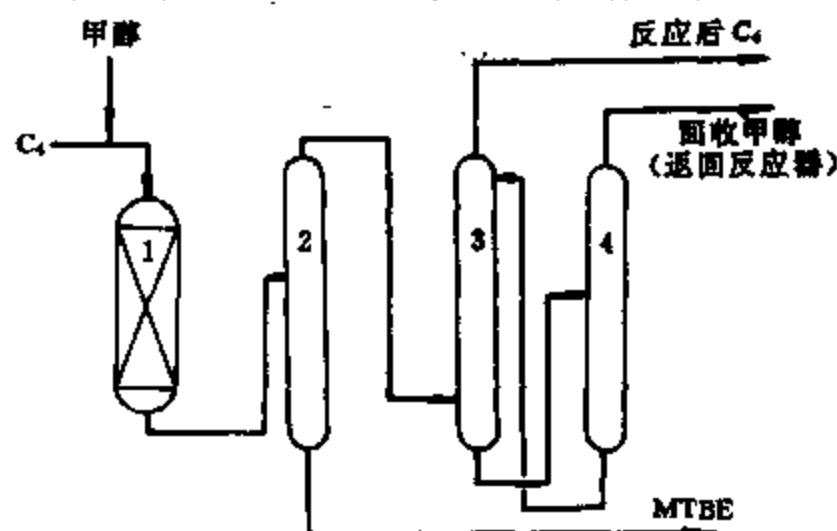
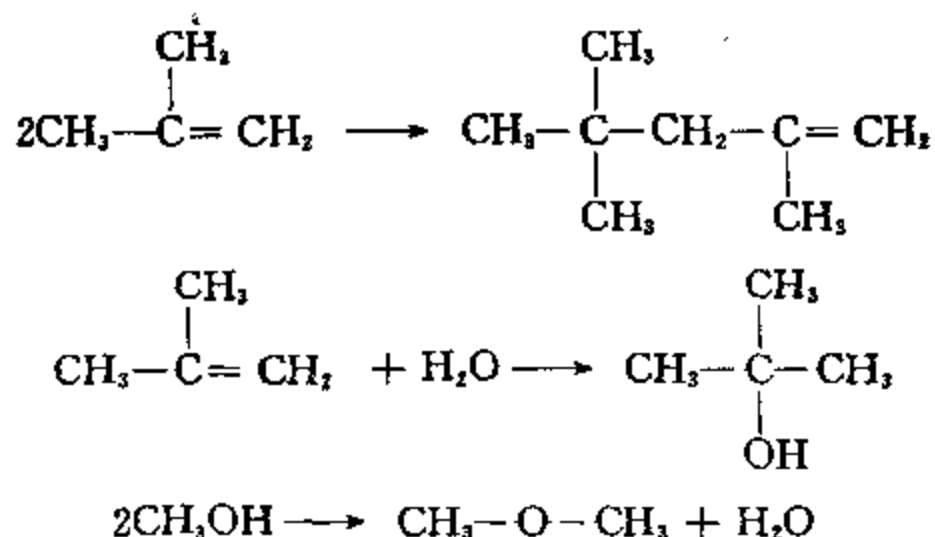


图 12-2-1 合成 MTBE 原理流程

1—反应器;2—共沸分馏塔;3—甲醇水萃取塔;  
4—甲醇回收塔。

再者,在 MTBE 的合成过程中,还同时发生少量下列副反应:



上述异辛烯、叔丁醇、二甲基醚等副产物的辛烷值都不低,可留在 MTBE 中不必进行分离,对产品质量不会产生不利影响。

此过程由于原料易得、工艺简单、操作条件缓和、催化剂寿命长和选择性好,所以其应用日益广泛。

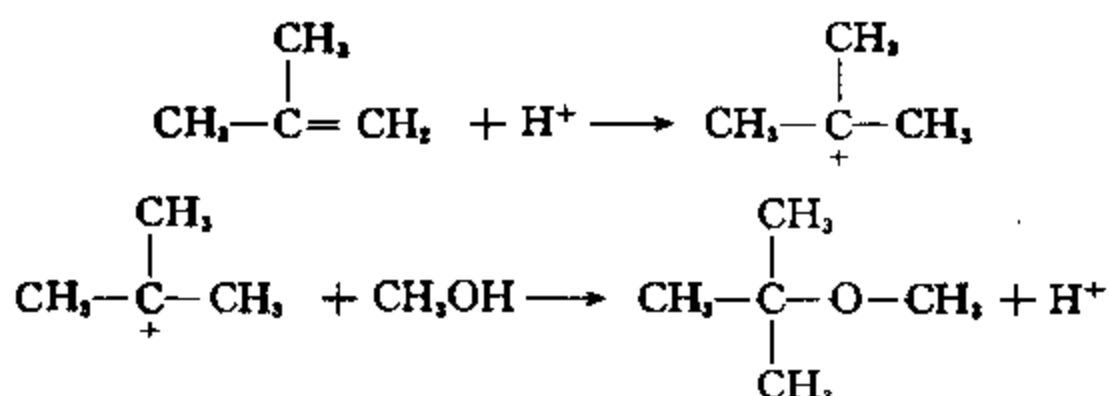
近年来,除合成 MTBE 外,还开发了从异丁烯与乙醇合成乙基叔丁基醚(ETBE)及从异戊烯与甲醇合成叔戊基甲基醚(TAME)等工艺过程。此外,还可以用催化裂化汽油中较轻的馏分为原料,利用其中的异构烯烃与甲醇醚化以提高汽油的辛烷值。

在工艺上,新近开发了一种催化蒸馏的方法。此法的特点是将固定床催化反应器与蒸馏塔

合于同一设备中,利用反应放出的热来进行蒸馏,使过程的能耗降低。在催化蒸馏塔中可连续将生成的 MTBE 分出,使反应平衡有利于醚的生成,可将异丁烯的转化率提高至 99%。

## 二、催化醚化催化剂

催化醚化是在酸性催化剂作用下的正碳离子反应,其历程为:



工业上,一般采用磺酸型二乙烯苯交联的聚苯乙烯结构的大孔强酸性阳离子交换树脂为催化剂。我国使用的此类催化剂有 S 型和 D 型两种,其性能见表 12-2-3。

在使用这种催化剂时,其原料必须净化以除去金属离子和碱性物质,否则金属离子会置换催化剂中的质子,碱性物质(如胺类等)也会中和催化剂上的磺酸根,从而使催化剂失活。为此,一般要求原料中金属离子的含量应小于 1ppm。

此类催化剂不耐高温,其耐用温度通常低于 120°C。在正常情况下,此催化剂的寿命可达 2 年或 2 年以上。

表 12-2-3 合成 MTBE 所用催化剂的性能

项 目	S 型	D 型
堆积密度(干基),g/mL	~0.56	—
比表面积,m <sup>2</sup> /g	40~50	13~15
交换容量,mg 当量 H <sup>+</sup> /g	4.0~5.0	4.2~4.8
孔容,mL/g	0.37~0.40	0.25~0.29
平均孔径,nm	20~30	20~30
粒度,mm	0.3~0.9	0.3~1.5
最高使用温度,℃	120	80

## 三、催化醚化的影响因素

### 1. 反应压力

催化醚化是液相反应,反应压力只要能使反应体系保持液相即可,一般为 1.0~1.5MPa。

### 2. 反应温度

此反应为中等程度放热反应,反应热为 37kJ/mol。反应可逆,其在不同温度下的平衡常数及平衡转化率见表 12-2-4 及图 12-2-2。由表及图可见,一般情况下,异丁烯的平衡转化率可达 90~95%,采用较低的温度是有利于提高平衡转化率的。

表 12-2-4 不同温度下 MTBE 合成的平衡常数

反应温度, °C	25	40	50	60	70	80	90
平衡常数, $K_c$	739	326	200	126	83	55	38

同时,在较低的温度下还可以抑制甲醇脱水生成二甲醚以及异丁烯叠合等副反应,提高反应的选择性。但是,温度也不能过低,否则会使反应速度太慢。

综合考虑转化率和选择性这两个方面,如图 12-2-3 所示,合成 MTBE 的反应温度一般选用 50~80 °C。

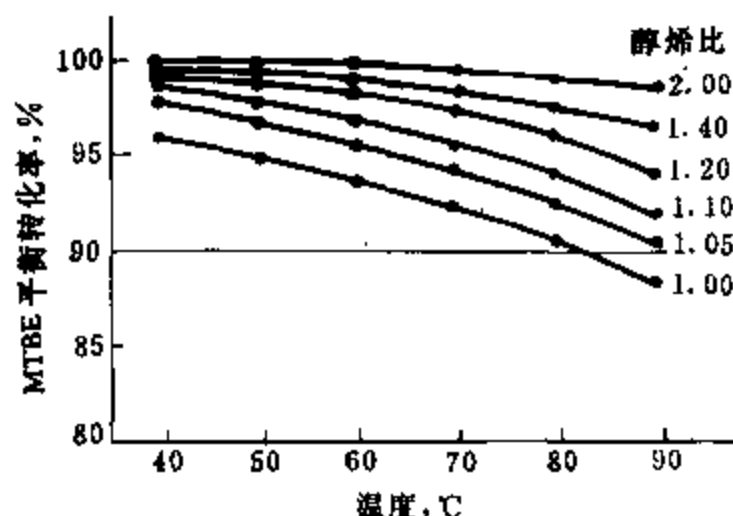


图 12-2-2 温度、醇烯比与 MTBE 平衡转化率的关系

(异丁烯浓度 20v %)

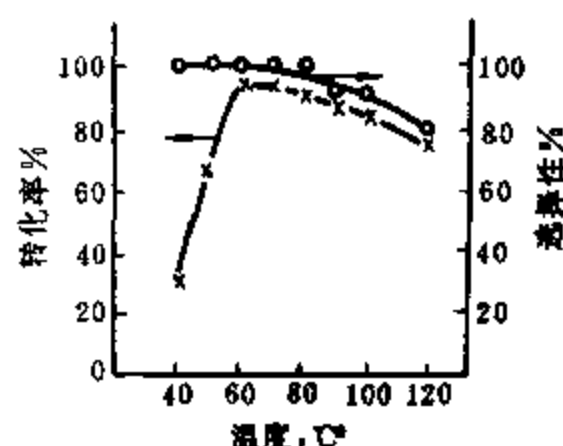


图 12-2-3 MTBE 合成反应温度与转化率及选择性的关系

### 3. 醇烯比

提高醇烯比可抑制异丁烯叠合副反应,同时可以提高异丁烯的转化率,但是将增大反应产物分离设备的负荷与操作费用。工业上一般采用的甲醇/异丁烯摩尔比约为 1.1:1。

### 4. 空速

催化醚化的空速与催化剂性能、原料中异丁烯浓度、要求达到的异丁烯转化率、反应温度等有关。工业上采用的空速一般为  $1 \sim 2 \text{ h}^{-1}$ 。

## 第三节 催化异构化

### 一、概述

在石油化学工业中,烃类的异构化反应得到广泛的应用,其中包括正丁烷转化为异丁烷以提供烷基化的原料,正戊烷和正己烷转化为辛烷值显著较高的异戊烷和异己烷(见表 12-3-1),以及间二甲苯转化为生产聚酯的重要原料——对二甲苯等。本节只涉及正戊烷及正己烷的异构化。

以生产高辛烷值汽油组分——异构化油为目的的异构化过程,一般是以直馏的或加氢裂化的低于 60 °C ( $C_3$ ) 或低于 80 °C ( $C_3$  及  $C_4$ ) 轻馏分为原料的。

早期的异构化过程,采用以  $\text{AlCl}_3$  或  $\text{AlBr}_3$  为主要成分的 Friedel-Craft 型催化剂。虽然此类催化剂的活性很高,可在低于 100 °C 的温度下反应,但其选择性差、副反应多,且腐蚀性极

强,所以现已很少采用。目前最常用的异构化催化剂与铂重整催化剂相似,是一类将具有加氢-脱氢活性的贵金属载于酸性载体上所组成的双功能催化剂。使用此类异构化催化剂时,反应条件比铂重整的缓和些,反应在氢压为 2.0~3.0MPa 下进行,反应温度一般在 250~350℃。

烷 烃	沸点, °C	RON	MON
<b>C<sub>5</sub></b>			
正戊烷	36.1	62	62
2-甲基丁烷	27.8	92	90
新戊烷	9.5	85	80
<b>C<sub>6</sub></b>			
正己烷	68.7	25	26
2-甲基戊烷	60.3	73	73
3-甲基戊烷	63.3	75	74
2,2-二甲基丁烷	49.7	92	93
2,3-二甲基丁烷	58.0	101	94

由于异构化是可逆反应,在其反应温度下的平衡转化率并不很高,因此在工业上常采用将未反应的正构烷烃分离出来进行循环的方法,以提高正构烷烃的转化率,随之也提高了产物的辛烷值。图 12-3-1 所示是一种称为完全异构化(Total isomerization process,简称 TIP)的工艺流程,其中是用分子筛选择性吸附的方法来分离未反应的正构烷烃来进行循环的。表 12-3-2 是这种异构化工艺的原料和产物的典型组成和辛烷值。

图 12-3-1  $C_5 \sim C_6$  烷烃完全异构化原理流程

1—反应器;2—分离器;3—压缩机;4—吸附器;5—稳定塔

表 12-3-2  $C_5 \sim C_6$  烷烃完全异构化过程原料及产物的组成

项 目	原 料 $C_5 \sim C_6$	产 物	
		单程反应	正构烷烃循环
组成, m%			
丁 烷	0.7	1.8	2.8
异戊烷	29.3	49.6	72.0
正戊烷	44.6	25.1	2.0
2,2-二甲基丁烷	0.6	5.0	5.5
2,3-二甲基丁烷	1.8	2.2	2.5
甲基戊烷	13.9	11.3	13.4
正己烷	6.7	2.9	<0.1
$C_5 \sim C_6$ 环烷烃	2.4	2.1	1.8
RON	73.2	82.1	90.7



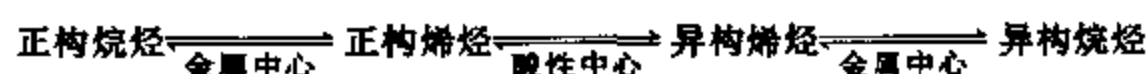
## 二、异构化反应及催化剂

异构化是放热的可逆反应,但其热效应较小,只有 6~8kJ/mol 左右。由表 12-3-3 可以看出,较低的温度对于异构烷烃的生成是有利的。异构化反应不伴有分子数的变化,所以其平衡组成不受压力的影响。

表 12-3-3 C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 正构与异构烷烃的平衡混合物组成

烃 类	平 衡 组 成, mol%				
	25℃	127℃	227℃	327℃	527℃
C <sub>4</sub>					
正丁烷	28.0	44.0	54.0	60.0	68.0
异丁烷	72.0	56.0	46.0	40.0	32.0
C <sub>5</sub>					
正戊烷	3.0	11.0	18.0	24.0	32.0
甲基丁烷	44.0	65.0	69.0	67.0	63.0
二甲基丙烷	53.0	24.0	13.0	9.0	5.0
C <sub>6</sub>					
正己烷	1.3	6.3	13.0	19.0	26.0
甲基戊烷	9.6	23.5	36.0	42.0	64.0
二甲基丁烷	89.1	70.2	51.0	39.0	10.0

鉴于双功能催化剂同时具有金属活性中心及酸性活性中心,正构烷烃异构化反应的历程可表述如下:



这就是说,正构烷烃先在金属中心上脱氢为正构烯烃,正构烯烃在酸性中心的作用下遵循正碳离子历程异构化为异构烯烃,然后生成的异构烯烃又在金属中心上加氢为异构烷烃。

双功能异构化催化剂中的金属组分一般是贵金属铂或钯。铂或钯能阻止催化剂因积炭而失活,但是金属含量太大将会加速正构烷烃的氢解,同时能降低催化剂的异构化活性。图 12-3-2 表明,在 260℃ 下,催化剂中钯的含量以 0.5m% 为宜,若再增加钯的含量,产物中异构烷烃的浓度反而会降低。此外,还有报导说,用镍作金属组分也可取得较好的效果。

双功能异构化催化剂的载体应具有比铂重整催化剂更强的酸性,可以用沸石分子筛或含卤素的氧化铝。如用含卤素的氧化铝为载体,为防止卤素的流失,原料需严格脱水,即便如此在运转过程中卤素难免还会流失,需不时补充。近年来,较多采用 HY 型或 HM 型(丝光沸石)沸

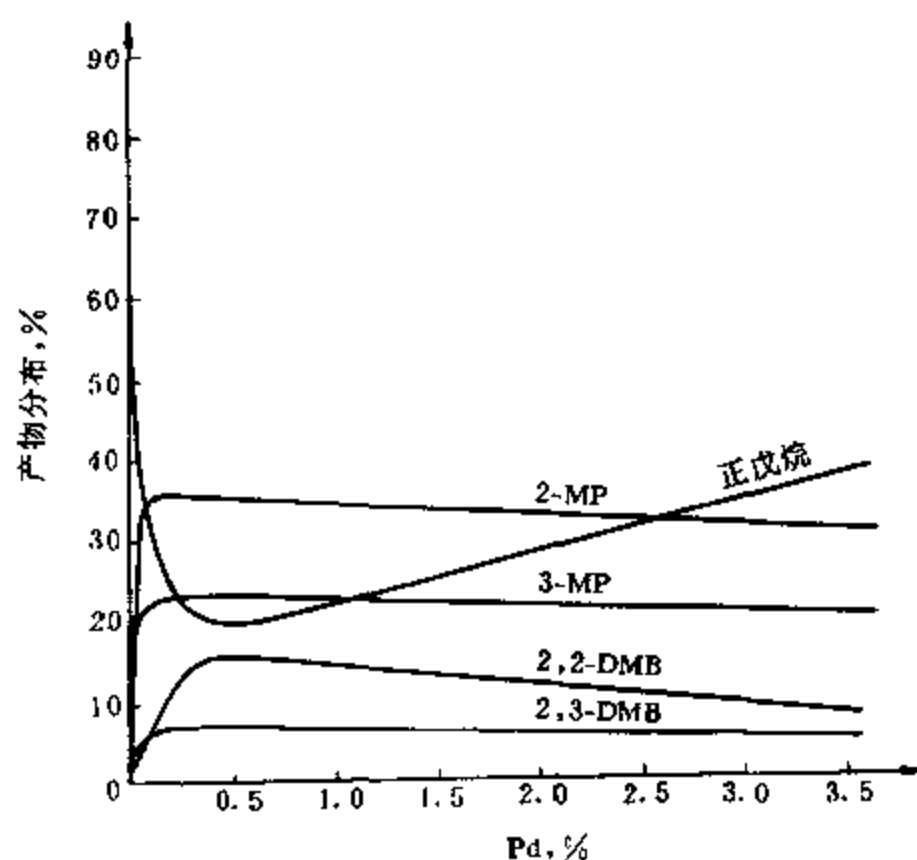


图 12-3-2 催化剂含钯量与正己烷异构化产物分布的关系  
反应温度, 260℃; 空速, 2h<sup>-1</sup>; MP 表示甲基戊烷; DMB 表示二甲基丁烷

石分子筛作为异构化催化剂的酸性载体。由于 HM 型沸石分子筛表面的布氏酸强度远比 HY 型的高,从而可降低反应温度,见表 12-3-4。同时,还由于 M 型沸石分子筛中主孔道是直筒形的,其中的钠离子比 Y 型中的更易于被质子交换。因此,目前更倾向于采用 M 型沸石分子筛作为异构化催化剂的载体。

表 12-3-4 不同载体对异构化反应温度的影响

催 化 剂	Pd/Y 型分子筛	Pd/M 型分子筛
反应温度,℃	350	280
空间速度, h <sup>-1</sup>	2.3	2.3
正戊烷异构化转化率, %	73.7	77.2

如前所述,丝光沸石分子筛直筒型主孔道的平均直径为 0.66nm。正构烷烃可以顺利地进入孔道,而反应后生成的带甲基的链烷烃也可较顺利地逸出孔道,不至于因滞留在孔道内发生裂化反应而使产物收率下降。

### 三、异构化反应的影响因素

#### 1. 反应压力

异构化反应前后分子数目并无变化,因此从热力学上看,其平衡转化率不受压力影响。实际上,催化异构化是在氢压下进行的,这是由于在氢压下能抑制催化剂积炭,延长催化剂寿命。但是,由图 12-3-3 可以看出,加大总压对异构化反应也有一定的抑制作用,使正构烷烃的转化率下降。所以,异构化反应的压力不能过高,一般在 2.0~3.0MPa。

#### 2. 反应温度

如前所述,由于异构化反应是放热反应,从化学平衡角度看,低温对反应有利,但从动力学角度考虑,温度太低则反应速度太慢,见图 12-3-3、12-3-4。所以,工业上当用以沸石分子筛为载体的催化剂时,一般采用中等的温度,即 250~350℃。当采用 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl 为催化剂时,可采用 150℃左右较低的温度。此外还有一种高温异构化工艺,其反应温度高达 450℃左右,但此类装置为数不多。

#### 3. 空间速度

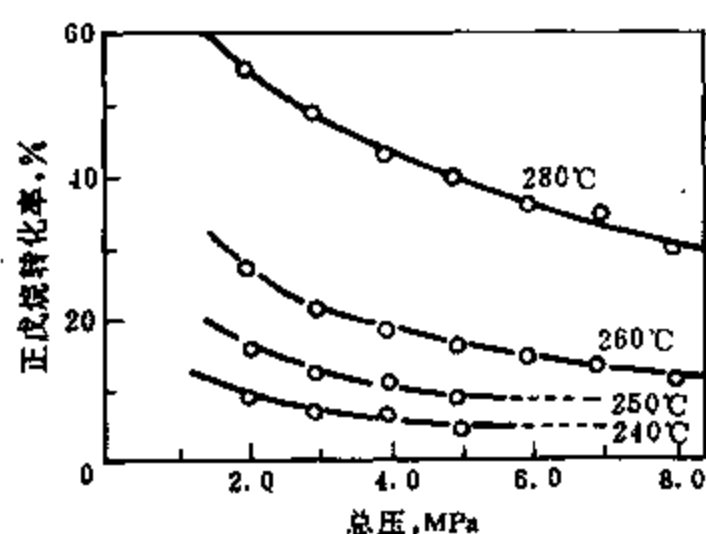


图 12-3-3 总压及温度对正戊烷异构化反应转化率的影响

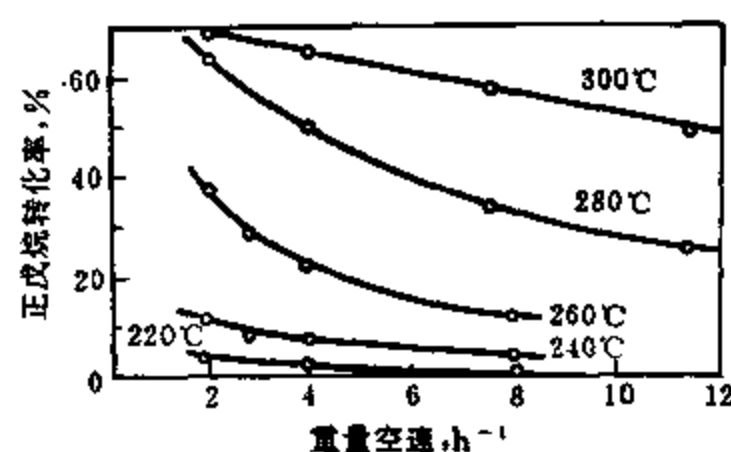


图 12-3-4 空速及温度对正戊烷异构化反应转化率的影响

图 12-3-4 所示为在 Pt/HM 沸石分子筛催化剂作用下重量空速对正戊烷异构化转化率的影响。在工业上一般采用的体积空速为 1.5~2.5h<sup>-1</sup>。

## 第四节 催化叠合

### 一、概 述

在有催化剂存在下,炼厂气中的丙烯及丁烯可以低聚(Oligomerization)为较大分子的异构烯烃。我国炼油工业中,习惯上常称之为催化叠合反应,以示与低分子烯烃聚合生成高分子化合物的反应相区别。

按原料组成和目的的不同,催化叠合工艺可分为两类:

1. 非选择性叠合 用未经分离的  $C_3 \sim C_4$  液化气为原料,目的主要是制取高辛烷值汽油组分。

2. 选择性叠合 用组成比较单一的丙烯或丁烯馏分作原料,以生产某种特定的产物。如异丁烯选择性叠合为高辛烷值的异辛烯,丙烯选择性叠合为四聚丙烯等。

非选择性叠合过程所产叠合汽油的  $RON$  很高,可达 93~96,但  $MON$  较低,为 82~85。它具有很好的调合性能,其调合  $RON$  相当于 103 左右。但是,叠合汽油中绝大部分是烯烃,在储存时不安定,单独使用或储存时需加入防胶剂。

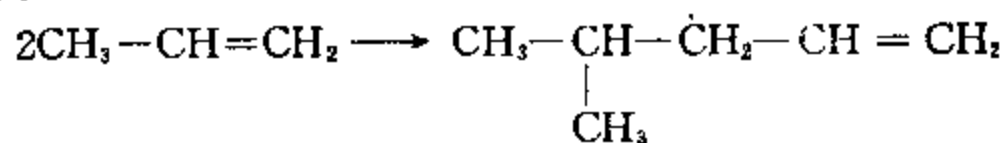
在本世纪三、四十年代,从热裂化气体中的烯烃非选择性催化叠合制取叠合汽油,曾经是提高车用汽油辛烷值的重要方法。但是,随着催化裂化的迅速取代热裂化,以及催化烷基化、MTBE 合成等更有效地利用  $C_4$  烯烃工艺的出现(每生成一个分子的叠合产物至少消耗 2 个烯烃分子,而烷基化反应及 MTBE 合成均只消耗一个烯烃分子),催化叠合在生产高辛烷值汽油组分方面的重要性逐渐下降。

此外,以丙烯为原料经催化叠合制取四聚丙烯,为生产十二烷基苯磺酸钠合成洗涤剂提供原料的工艺,一度也曾得到发展。但后来发现,丙烯四聚体大多为带支链的异构十二烯,以它制成的洗涤剂不象从直链正十二烯制成的那样容易被生物降解。所以,为保护环境起见,现已不再用四聚丙烯作为合成洗涤剂的原料。

目前,催化叠合又重新得到一定的重视,近年来还开发了一种别具特色的烯烃二聚新工艺。

### 二、叠合反应

以丙烯的叠合为例,其反应式如下:



从表 12-4-1 可见,烯烃叠合是较强的放热反应,其热效应为  $-80 \sim -250 \text{ kJ/mol}$ 。因此,如表 12-4-2 所示,较低的温度对叠合反应有利,可以达到较高的平衡转化率。同时还可以看出,较高的压力对叠合反应有利,这是由于叠合是个分子数减少的反应。

在丁烯的各个异构体中,异丁烯最容易发生叠合反应,可在较低的温度下生成高度分支的异辛烯。1-丁烯、2-丁烯与丙烯则需在稍高的温度下反应。

叠合反应的产物烯烃还会进一步与原料烯烃反应生成分子量更大的烯烃。所以必须加以控制,以免导致产物的终馏点过高。

表 12-4-1 丙烯及丁烯叠合反应的热力学参数

反 应	$\Delta_r H_m^\circ$ , kJ/mol		$\Delta_r G_m^\circ$ , kJ/mol	
	300K	600K	300K	600K
$2C_3H_6 \longrightarrow 1-C_6H_{12}$	-82	-80	-38	7
$3C_3H_6 \longrightarrow 1-C_9H_{18}$	-165	-160	-75	15
$4C_3H_6 \longrightarrow 1-C_{12}H_{24}$	-251	-240	-112	24
$2C_4H_8-1 \longrightarrow 1-C_8H_{16}$	-82	-80	-39	5
$3C_4H_8-1 \longrightarrow 1-C_{12}H_{24}$	-164	-160	-76	11

表 12-4-2 丙烯二聚的平衡转化率

温度, K	在下列压力下的平衡转化率, %			
	1MPa	5MPa	10MPa	100MPa
400	98	98	99	99
500	84	95	98	98
600	36	73	88	92
700	7	38	68	76

### 三、以固体酸为催化剂的催化叠合

催化叠合常用固体酸为催化剂,迄今用得最广泛的是以硅藻土为载体的磷酸催化剂,此外也有用无定形硅酸铝或 ZSM-5 沸石分子筛的。

在酸性催化剂的作用下,烯烃是遵循正碳离子历程进行反应的,以丙烯的叠合为例。其反应历程如下:

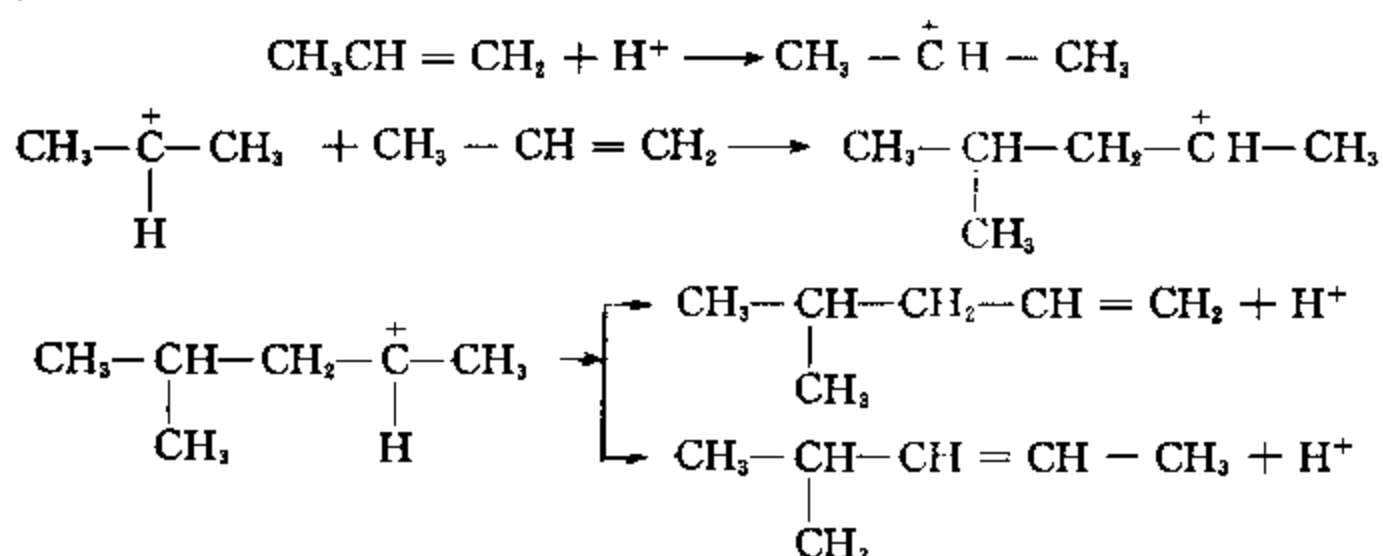


图 12-4-1 为采用固体酸催化剂的催化叠合原理流程。

磷酸由于含水量不同存在三种结构,即正磷酸( $H_3PO_4$ )、焦磷酸( $H_4P_2O_7$ )与偏磷酸( $HPO_3$ ),其中正磷酸、焦磷酸具有催化活性,而偏磷酸是没有催化活性的。所以,以磷酸为催化剂时,需要适当注入水分,以维持反应进料中水蒸气的分压不低于焦磷酸和正磷酸的饱和蒸气压。但是,注水不能过多,否则会使催化剂泥化结块,导致反应器压降上升,甚至堵塞。

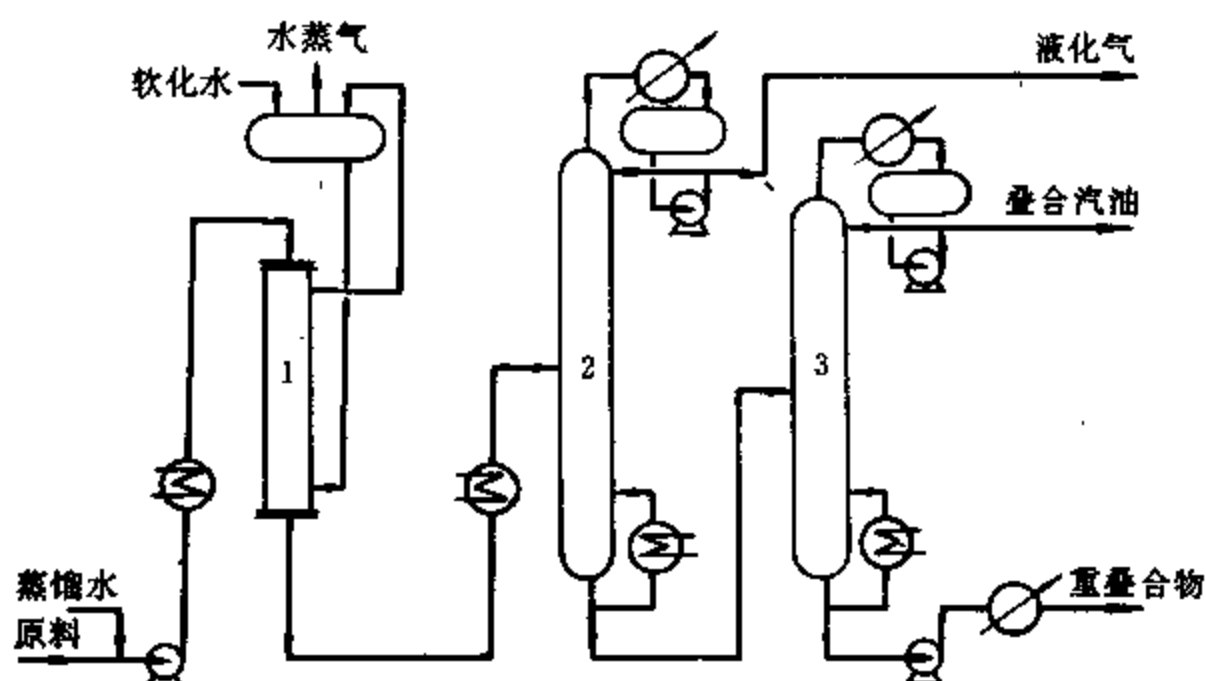


图 12-4-1 磷酸法催化叠合原理流程

1—反应器；2—稳定塔；3—再蒸馏塔

由于烯烃叠合是放热反应，若反应进料中烯烃浓度过高，就会使反应温度难于控制，造成催化剂失活。为此，在生产装置上常用丙烷、丁烷循环的方法来降低原料中烯烃的浓度，一般控制其浓度不大于 40%。烯烃的单程转化率可达 85%~95%。

由于碱性含氮化合物会使酸性催化剂中毒，所以应从原料中脱除。至于硫虽然对催化剂无甚影响，但会影响产品的质量，所以也需除去。

以固体酸为催化剂的催化叠合反应条件为：

1. 反应温度 如以磷酸为催化剂时，其反应温度约为 190~220℃。如温度太低，其反应速率太小；如温度过高，则会生成较多的大分子不饱和物质甚至胶质，从而使催化剂的活性过快下降。当以无定形硅酸铝为催化剂时，其反应温度可稍低些，约为 80~130℃。为避免因烯烃叠合放热而导致催化剂超温，反应过程中需设法取走热量。

2. 反应压力 叠合反应一般是在 3~4MPa 压力下进行的。在这个压力下，其反应体系基本是液相。这样有利于从催化剂表面溶出较大分子的叠合物，从而减少结焦、延长催化剂的寿命。

3. 空间速度 叠合过程的空速取决于反应温度、反应压力、催化剂活性、原料中烯烃的浓度与组成，一般为 1~3h<sup>-1</sup>。

#### 四、在齐格勒催化剂作用下的烯烃二聚

这种烯烃二聚是近年来发展的一种新工艺。如以丙烯为原料，所生成的产物以异己烯为主，其 MON 为 82 左右，RON 可达 96。此法也适用于丙烯和丁烯的共聚和丁烯的二聚，以制取 C<sub>7</sub> 及 C<sub>8</sub> 烯烃。

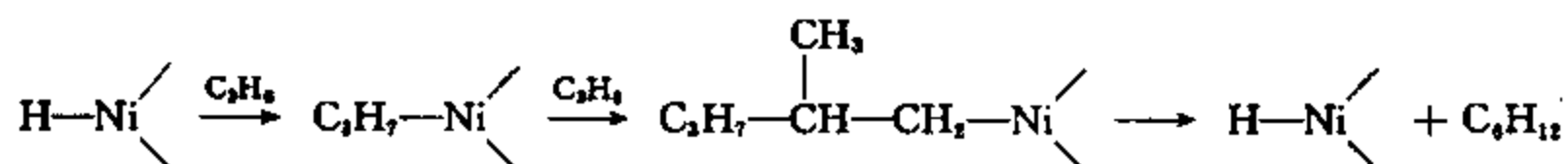
此过程属均相催化，所用的是液相的镍基齐格勒催化剂（镍配位化合物及烷基铝）。这种催化剂的活性较高，在室温下只需连续注入若干 ppm 的量即可反应。反应也是在压力下进行，以保持反应体系处于液相。反应所放出的热量需及时引出，以避免温度过高。

在反应器出口，应立即用氨将催化剂破坏，并用水洗出无机物，然后经过稳定取得产物。

与磷酸不同，这种齐格勒催化剂对于毒物极为敏感。因此，必须用分子筛吸附或选择性加氢等手段对原料进行净化，以严格控制其中水、硫、氨、二烯烃及炔烃等的含量。此工艺不适合于处理含异丁烯较多的原料，因此不能用于催化裂化气的 C<sub>4</sub> 馏分或 C<sub>3</sub>~C<sub>4</sub> 混合馏分的加工。

与磷酸法相比,此法的主要优越性是选择性高。如以磷酸为催化剂,丙烯的叠合产物中有相当部分是其三聚物和四聚物;而用齐格勒催化剂时,其产物中己烯占 80~85%。

研究表明,齐格勒催化剂的作用机理与酸性催化剂的正碳离子机理迥然不同。如下式所示:



它是通过烯烃向齐格勒催化剂中金属-氢键中间插入的反应历程进行的。

### 主要参考文献

1. 侯祥麟主编,中国炼油技术,中国石化出版社,1991。
2. 林世雄主编,石油炼制工程(第二版)石油工业出版社,1988。
3. 马加利尔,P. 3.,石油化学加工过程理论基础,徐亦方等译,石油工业出版社,1982。
4. 魏文德主编,有机化工原料大全,化学工业出版社,1989。
5. 耿英杰编著,烷基化生产工艺与技术,中国石化出版社,1993。
6. 黄国雄、李承烈、刘凡编著,烃类异构化,中国石化出版社,1992。
7. 王进善,石油炼制(1),31(1986)。
8. 瞿国华,石油炼制(2),8(1989)。
9. Gary, J. H. et al., Petroleum Refining, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., 1984.
10. Hobson, G. D., Modern Petroleum Technology, 5th ed., John Wiley and Sons, Chichester, 1984.
11. Meyers, R. A., Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw-Hill Book Co., 1986.

## 第十三章 原油的预处理、石油产品的精制及废水处理

从油井中开采出来的原油,一般均含有一定量的水和盐类,如不进行预处理将会对管线和设备造成腐蚀。所以在油田上需进行初步的脱水脱盐,以达到输送原油的要求。进入炼厂后,还要进一步进行脱水脱盐,才能在原油常减压蒸馏装置上进行加工。

再者,从原油常减压蒸馏或二次加工得到的产物,一般来说它们并不能全面符合石油产品的质量指标。为此需要采用各种精制方法,以除去其中的含硫、含氮、含氧化合物、胶质等不安定的成份以及蜡等,以使其达到燃料或润滑油商品的要求。所以油品的精制是直接关系到产品质量的重要过程。

石油产品的精制方法很多,不外乎物理方法和化学方法两大类,物理方法包括吸附、萃取、结晶等,化学方法则有酸碱精制、氧化精制、加氢精制等。本章内将气体、轻质油品和润滑油料的主要精制方法分别加以阐述。目前加氢精制已成为轻质油品精制的主要手段也是润滑油精制的重要方法,这方面已在前面第十一章中介绍,本章只涉及除加氢精制以外的其他方法。

此外,炼油厂在生产过程中会产生一些含有污染物的工业废水,这些废水必须加以处理才能排放,否则将污染环境,危害健康。本章内也对炼油厂的废水处理作一简单介绍。

### 第一节 原油的脱水脱盐

从地层中采出的原油都伴有水,这种水可能是来自储油层的原生水,也可能是强化开采所注入的水。在油田开发过程中,原油中的含水量逐渐增大,从百分之几到百分之几十,到开发的后期有可能高达90%。这种水中都溶有盐类,主要是钠、钙、镁的氯化物、碳酸氢盐、碳酸盐和硫酸盐,其含量不一,可从几十mg/L到数千mg/L。对于开采出的原油如不进行脱水脱盐,那就会徒然增加储存和输送的负荷,同时还会引起管道和设备的结垢和腐蚀。所以在油田上就要进行初步的脱水脱盐,使输出的原油的含水量降至 $<0.5\%$ ,含盐量降至 $<50\text{mg/L}$ 。但这与炼油生产的要求之间仍有相当的距离,为此在原油进炼油厂常减压蒸馏装置前尚须进一步脱水脱盐,以达到含水量 $<0.3\%$ 、含盐量 $<10\text{mg/L}$ 。近年来,随着重油催化裂化技术的发展,为了避免钠使裂化催化剂失活,便要求对原油进行深度脱盐,使其含盐量降至 $<5\text{mg/L}$ ,甚至 $<3\text{mg/L}$ ,以保证其钠含量 $<1\text{ppm}$ 。

#### 一、原油中所含的水和盐

在开采之前,原油和水在地下并不发生乳化,而是在采油和泵送过程中形成油包水(W/O)型乳状液的,有时还会出现多重乳化如油包水而水又包油(O/W/O)的情况。这种乳状液往往是相当稳定的,这是由于原油中存在的天然乳化剂附着在水滴上形成牢固的保护膜的缘故,此类天然乳化剂包括石油酸、胶质、沥青质以及微细固体颗粒(蜡结晶、粘土、岩石屑等)。这种

乳状液的稳定程度取决于下列因素：

1. 所含天然乳化剂的性质和数量；
2. 原油的粘度（粘度越高，乳状液越稳定）；
3. 水相的分散程度（分散程度越高，乳状液越稳定）；
4. 乳状液形成的时间（时间越长，乳化剂越能浓集于油水界面，这种所谓“老化”的乳状液就更不易被破坏）。

这类油包水型乳状液的粘度往往比单纯原油的粘度还要大。图 13-1-1 中单家寺原油脱水前后的粘度-温度曲线清楚地表明了这种现象。

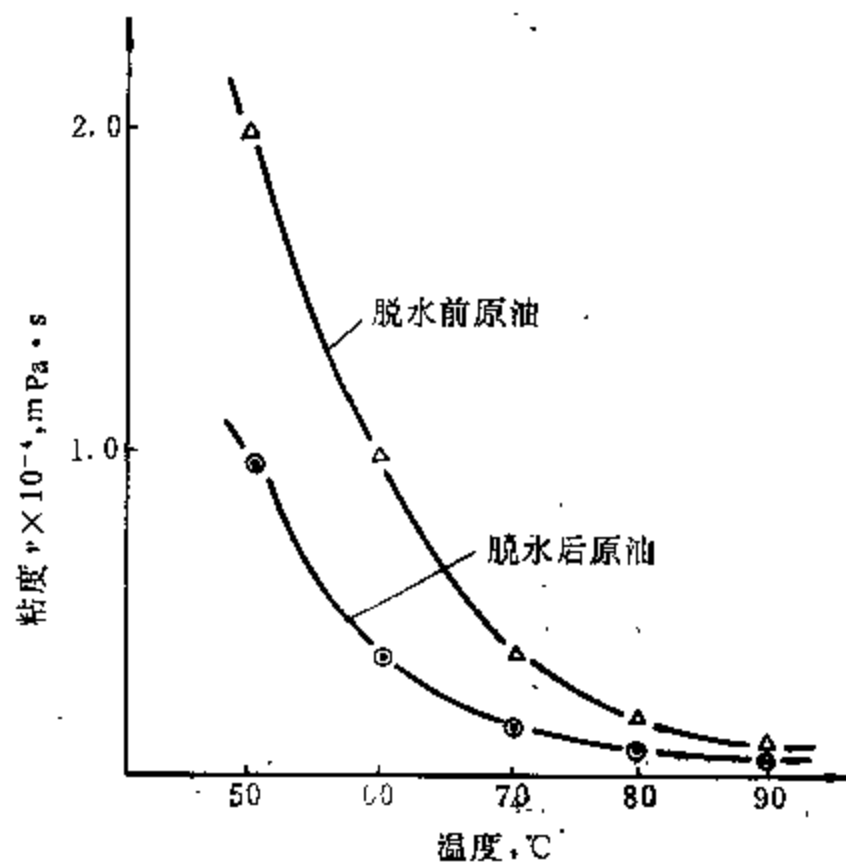


图 13-1-1 单家寺原油脱水前后粘-温曲线

原油中所含的盐类一般是溶解在水中的，有时也会有一些不溶于水的盐以微细颗粒状态悬浮于原油中。表 13-1-1 中的数据表明，所列各种原油中所含盐分的组成是不同的，如胜利原油中的盐分主要是 NaCl，而另外两种原油中则主要是钙盐，其中  $K^+$  和  $Mg^{2+}$  的含量都很少。

表 13-1-1 进入炼厂原油中盐分的组成

离 子	含 量, mg/L		
	胜利原油	孤岛原油	辽河原油
$K^+$	0.8	0.6	0.4
$Na^+$	50.2	13.0	9.2
$Ca^{2+}$	21.0	25.2	15.6
$Mg^{2+}$	1.5	1.1	1.2
$Cl^-$	94.0	15.2	3.1
$SO_4^{2-}$	11.0	14.0	4.5
$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	2.2	14.5	23.1

原油中含水含盐不仅对运输、储存是不利的，而且还会影响炼油装置的正常运转。在蒸馏过程中，如原油中含水过多，一方面会由于水的蒸发冷凝面无为地耗费热能和冷却水，另一方面还会由于蒸馏塔内的气相负荷过大而导致操作不稳定，严重时甚至会造成冲塔事故。在换热器和加热炉中，随着水分的蒸发，盐类会沉积在管壁上形成盐垢，导致传热效率降低、流动压降增大，甚至会因管路堵塞而被迫停工。再者，有些盐类还会造成设备的腐蚀，如  $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$  都能水解生成具有强腐蚀性的 HCl：

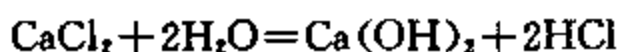


图 13-1-2 表明  $CaCl_2$  和  $MgCl_2$  的水解率随温度升高而增大，而在 500℃ 以下  $MgCl_2$  的水



解率又显著较高。

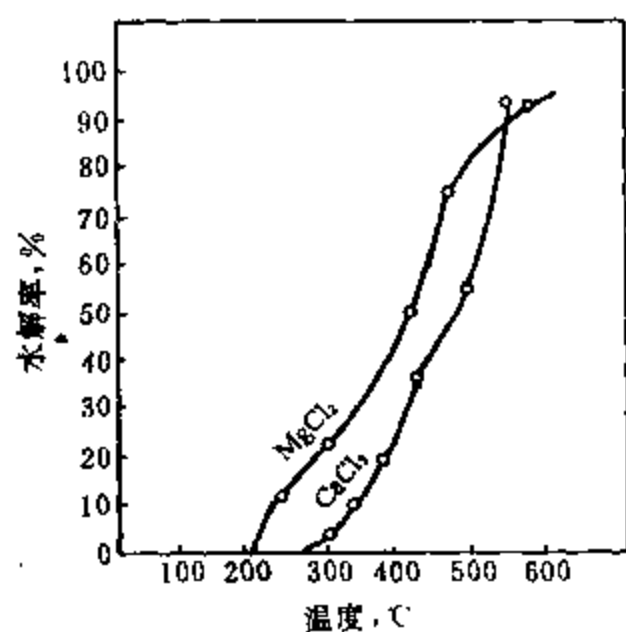


图 13-1-2 温度对  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$  水解率的影响

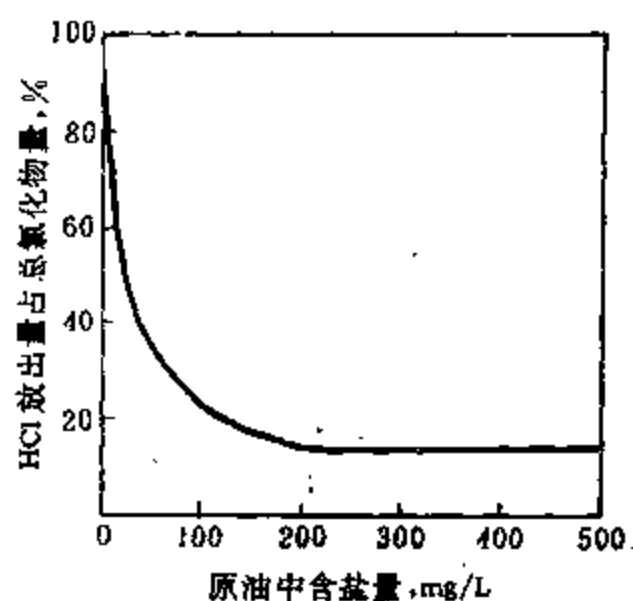


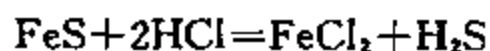
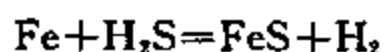
图 13-1-3 原油含盐量与 HCl 生成率的关系

表 13-1-2 这个例子说明，在脱盐过程中，不易水解的  $\text{NaCl}$  较易除去，而容易水解的  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  则较难脱除。因此，如图 13-1-3 所示，HCl 的放出量占总氯化物的百分率与原油的含盐量并不呈线性关系，这就是为什么脱盐必须达到一定的深度后，才能有效地防止设备腐蚀。

表 13-1-2 某原油二级脱盐过程中盐含量的变化, mg/L

成 分	未脱盐原油	一级脱盐原油	二级脱盐原油
盐(以 $\text{NaCl}$ 计)	56	25	7
$\text{Mg}^{2+}$	1.3	1.3	0.8
$\text{Ca}^{2+}$	2.7	2.1	1.3
$\text{Na}^+$	20.7	8.6	3.4

当加工含硫原油时，含硫化合物分解出的  $\text{H}_2\text{S}$  会腐蚀设备，但腐蚀的生成物  $\text{FeS}$  附着在金属表面上能对金属起部分的保护作用。可是，当同时有  $\text{HCl}$  存在时， $\text{HCl}$  能与  $\text{FeS}$  反应而破坏保护层，放出的  $\text{H}_2\text{S}$  又会进一步与铁反应，这样周而复始，会使腐蚀大大加剧。



再者，原油中所残留的盐类都进入渣油中，这将会影响渣油的进一步加工和利用。对于重油催化裂化而言，为避免钠使催化剂失活，要求重油深度脱盐至钠含量  $< 1\text{ppm}$ 。如将渣油作为焦化的原料，含盐会使石油焦的灰分增加；如制取沥青，则会使其延度降低。由于钙对重油加氢裂化催化剂有严重不良影响，为此有时还需在原油脱水脱盐过程中加入脱钙剂。

## 二、原油脱水脱盐原理

原油中的盐大部分是溶于所含的水中的。对于悬浮于原油中的盐结晶，则还需加入一定量的水使之也溶解在水中。所以，原油的脱盐和脱水是同时进行的，实际上就是一个脱水过程。如前所述，含水原油常常是一种比较稳定的油包水型乳状液。因此，工业上的原油脱水脱盐过程就是用加热、加入破乳剂和施加高压电场的方法，以破坏这种乳化状态，使小水滴聚结为较大的水滴而沉降分离的。这就是所谓电-化学脱水脱盐，简称为电脱盐过程。下面就油水两相的自由沉降分离、破乳剂的功能和高压电场的作用这三个方面分别予以讨论。

## 1. 油水两相的自由沉降分离

原油和水这两相的密度差是沉降分离的推动力,而分散介质原油的粘度则是阻力。水滴在原油中的沉降分离基本上符合球形粒子在静止流体中自由沉降的斯托克斯(Stokes)定律,即

$$u = [d^2(\rho_1 - \rho_2)g]/18\mu$$

式中  $u$  ——水滴沉降速度, m/s;

$d$  ——水滴直径, m;

$\rho_1, \rho_2$  ——含盐水与原油的密度, kg/m<sup>3</sup>;

$\mu$  ——原油的粘度, Pa·s;

$g$  ——重力加速度, m/s<sup>2</sup>。

由上式可知,增大水滴直径和水油之间的密度差,以及降低原油的粘度都能使水滴的沉降速度加快。其中水滴直径的影响最大,沉降速度是与其平方值成正比的。由此可见,原油脱水脱盐过程的关键是促使水滴通过聚结增大直径而易于沉降。同时,原油的粘度也是一个重要的影响因素。表 13-1-3 表明,当温度升高时,油水之间的密度差变化较小,而原油的粘度则明显下降,这样沉降速度也就相应加快,但沉降速度的增长率则是随温度的上升而逐渐减小的。此外,升高温度会使水滴的体积膨胀导致油水界面变薄,并可增加天然乳化剂在油中的溶解度,降低界面膜的强度,这样使水滴易于聚结。至于脱水脱盐的适宜温度则需视原油的性质而定,其一般范围为 100~120℃。对于重质原油,由于其粘度大及与水的密度差小,则应用较高的温度(130~150℃),但不能超过 160℃。在这样的温度下,为了防止轻组分和水的气化,脱水过程要保持在一定压力下进行。

表 13-1-3 温度对胜利混合原油中水滴沉降速度的影响

温 度 ℃	90	110	130	150	170
原油粘度, mm <sup>2</sup> /s	16	9.5	6.2	4.2	3.0
水与油的密度差, kg/m <sup>3</sup>	110	106	105	97	87
相对沉降速度	$u$	1.64 $u$	2.54 $u$	3.50 $u$	4.45 $u$

## 2. 原油乳状液的化学破乳

在原油脱水脱盐过程中,一般还需加入一定量的破乳剂。由于原油乳状液大多是油包水型的,所以加入的破乳剂一般是水包油型的表面活性剂。这些破乳剂能强烈地吸附在油-水界面上,顶替原来的天然乳化剂,同时使界面上的固体微粒被其中一个相完全润湿而离开界面。这样就破坏了原有的牢固的保护膜,产生了一种强度很低、易于破裂的新膜,从而使水滴易于聚结沉降。

目前用得最多的破乳剂是属于非离子型表面活性剂。它们大多是用环氧乙烷、环氧丙烷和具有活泼氢的有机化合物(醇、酚、羧酸、胺和酰胺类等)聚合而成。按其化学组成,可分为下列四大类:

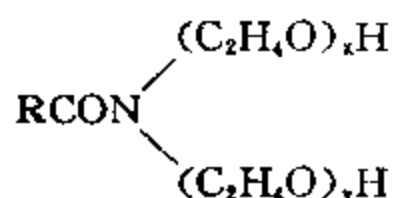
(1) 醚型:如

① 聚氧丙烯聚氧乙烯醚  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_y\text{H}$ ;

② 聚氧乙烯烷基醇醚  $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ;

③ 聚氧乙烯烷基酚醚  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ;

(2) 酰胺型:如聚氧乙烯烷基酰胺



(3)胺型:如聚氧乙烯烷基胺  $R-N\begin{matrix} \swarrow (C_2H_4O)_xH \\ \searrow (C_2H_4O)_yH \end{matrix}$  或  $R-N(C_2H_4O)_xH$  ;

(4)酯型:如聚氧乙烯脂肪酸酯  $RCOO(C_2H_4O)_xH$ 。

其中最常用的是以多烯多胺为引发剂制取的环氧乙烷和环氧丙烷的多段整体共聚物,其亲油部分是聚氧丙烯基,亲水部分是聚氧乙烯基。环氧乙烷和环氧丙烷两者以不同的比例和不同的方式聚合,可以得到各式各样具有不同性质的表面活性剂。这类聚醚型表面活性剂的分子量较大,大体在2000~10000之间,而加入的量很少,一般只有10~20ppm。这类物质吸附于油水界面上时,由于分子上的分支多、亲水基团和亲油基团都很大,其分子大致是“平躺”在界面上的。这样,分子间不易排列紧密,界面层厚度也不大,分子间作用力也不太强,所以膜的强度较差,易于破乳。由于原油的性质及其中天然乳化剂的组成各不相同,并且是随开采过程而变化的,所以不可能有普遍适用的原油破乳剂。针对具体的原油乳状液,需要通过实验室筛选来找出其适用的破乳剂,有时往往还需要采用将若干种破乳剂复配的方法来解决破乳问题。同时,破乳剂的用量也须适当,太少了效果不好,如加量过多,则会因破乳剂分子在界面上排列得过于紧密,使界面膜强度增大而难于破坏,水滴反而不易聚结。尚须指出,在选择破乳剂时不仅要考察它对油中水的脱除能力,同时还要使脱出水中的油含量也要达到 $\leq 200\text{mg/L}$ 的要求。

### 3. 高压电场对破乳的作用

对于原油这样一种相当稳定的乳状液,单纯靠加热沉降的方法是不可能使油水分离的,即使加入破乳剂也还不能达到输送和加工对脱水脱盐的要求,并且所耗沉降时间过长,设备也会过于庞大。因此,在油田和炼油厂往往还需在加热和加入破乳剂的同时,借助高压电场进行破乳。

高压电场对破乳的作用,可用偶极聚结原理来加以解释。这就是说,乳状液中的微滴无论在交流或在直流电场中,由于感应,微滴的两端带上不同极性的电荷,产生诱导偶极。微滴按电场的方向排列成行,并被拉长成椭圆柱体,其相邻两端的电荷相反,具有相互吸引的静电引力。这种引力能导致微滴相互靠近、接触和聚结,也就称为聚结力。图13-1-4是水滴的偶极聚结的示意图。

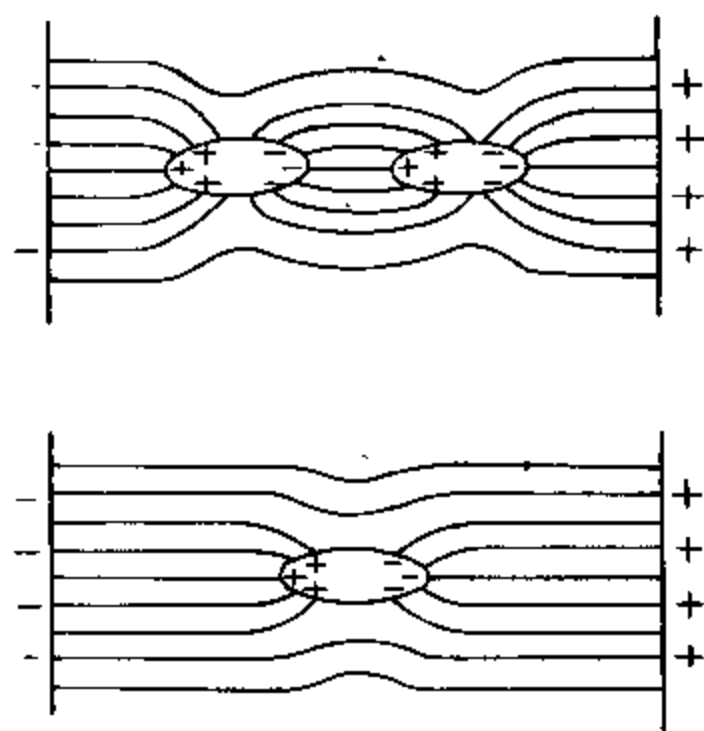


图 13-1-4 高压电场中水滴的偶极聚结

原油中同样大小的球形水滴之间的聚结力  $F$ , 可以根据均匀电场中两个介质球之间的作用力用下式表达:

$$F = 6K_e E^2 r^2 (r/L)^4$$

式中  $K_e$  ——原油和水的介电系数所决定的常数;

$E$  ——电场强度;

$r$  ——水滴的半径;

$L$  ——两水滴中心之间的距离。

从式中可看出,  $r/L$  是影响聚结力的最重要因素。当水滴直径增大或水滴间距离缩小时, 聚结力均急剧增大。而  $r/L$  的比值是与分散相在乳状液中的百分含量的立方根成正比的。对于组成一定的乳状液来说, 其  $r/L$  比值与水滴的平均粒度无关。表 13-1-4 所列数字说明: 随着乳

状液中分散相含量的减少,  $r/L$  比值也相应减小, 而微滴间的偶极聚结力就大大降低。当乳状液含水只有 0.1% 时, 其  $r/L$  为 1/16, 此时的聚结力就非常小了, 即使施加电场也很难再脱除, 所以脱后原油含水约为 0.1 ~ 0.2%。

表 13-1-4 乳状液组成与偶极聚结力的关系

乳状液中分散相的近似含量, %	$r/L$ 比值	对应的偶极聚结力 $F$
7	1/4	$F$
2	1/6	$F/5$
1	1/8	$F/16$
0.1	1/16	$F/256$

如果原油中的含盐量还需进一步降低, 则必须再加入新鲜水以稀释盐浓度并使分散相含量增加, 并再次进行聚结脱除。这也就是为什么在现场往往需要二次甚至三次脱盐的原因。

原油电脱盐可采用交流或直流电源, 两者的脱盐效果并无显著差别, 为方便起见, 通常使用工业低频的交流电源。除上述偶极聚结外, 在直流电场中尚有电泳聚结作用, 交流电场中尚有电振荡作用。

工业上电脱盐过程是在卧式或立式电脱盐罐中完成的, 罐中装有两至三层平行的电极板, 其主要参数是电场强度。电场强度  $E$  的含义是:

$$E = V/d$$

式中  $V$  为电极板间的电压差(V),  $d$  为电极板间的距离(cm)。每种原油都有其合适的脱盐电场强度(V/cm), 过高或过低都会使脱盐率降低。电场强度过高不仅造成耗电量过大以及容易发生短路等弊病, 而且有时反而使水滴变小。用快速显微摄影方法观察发现, 随着电场强度的增大, 在电场中的呈椭圆体的水滴的偏心率逐渐变大; 当电场强度超过某一临界值后, 水滴两端就变尖, 甩出很微细的小水滴; 如再增大电场强度, 水滴就迅速变长, 并分裂成许多大小不等的水滴, 这就是所谓电分散现象。

试验证明, 当电场强度低于 200 V/cm 时没有任何破乳效果, 而高于 4800 V/cm 时, 就容易发生电分散现象。我国一般常用的电场强度是 700 ~ 1000 V/cm。当处理高含水原油时, 在电场作用下, 分散的水滴比较容易形成导电水链, 从而导致短路, 所以只能在较低强度的电场中进行脱水脱盐。为了溶解悬浮

于原油中的盐结晶, 一般脱盐前要注入软化水(约 1%) 和从二级脱出的回注水, 二级脱盐前则另需注入软化水(4%) 以稀释盐的浓度。在设计合理和操作正常的电脱盐装置中, 其一级脱盐率为 80 ~ 90%, 二级脱盐率为 70 ~ 80%, 总的脱盐率可达 90% 以上。图 13-1-5 为典型的原油二级脱盐原理流程图。

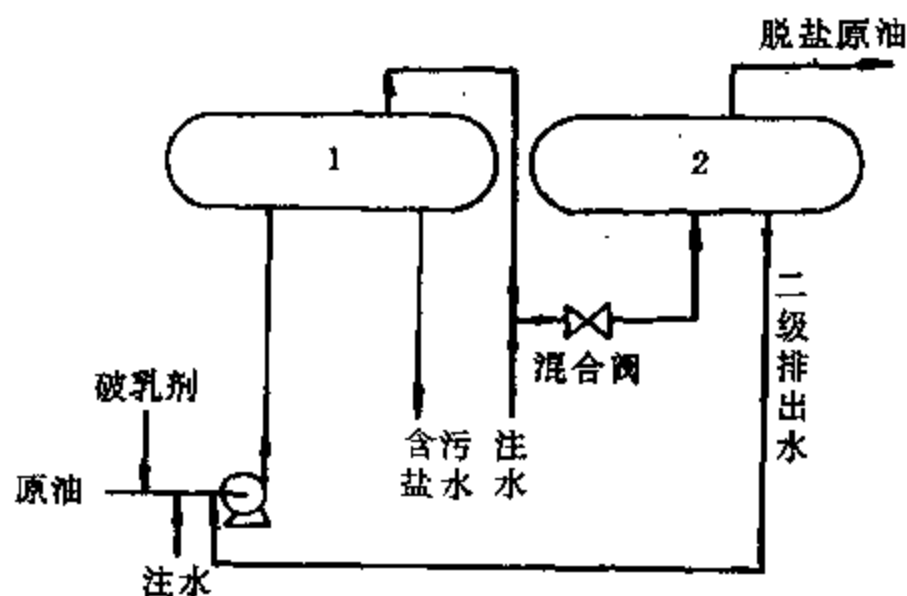


图 13-1-5 原油电脱盐(二级)原理流程

1—一级脱盐罐; 2—二级脱盐罐

## 第二节 气体脱硫及硫磺回收

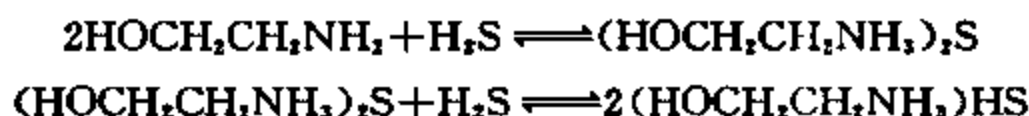
天然气、炼厂干气以及液化气一般都含有硫化氢,必须把它脱除才能作为民用燃料或进一步加工的原料,不然将危害人体健康、腐蚀设备和管线及使催化剂中毒。从气体中脱出的硫化氢可以制取硫磺,为生产硫酸提供原料。

### 一、气体脱硫

用无机碱溶液可以脱去气体中的硫化氢,但是产生的废碱液不能再生,难于处理。所以工业上一般用乙醇胺、异丙醇胺或甘醇胺等有机碱作为化学吸收法气体脱硫的吸收剂,目前以乙醇胺用得较广泛。甘醇胺和异丙醇胺是新发展起来的脱硫溶剂,其性能比乙醇胺好,技术经济指标也较先进,所以有逐渐取代乙醇胺的趋势。

乙醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的总称,前二者的性质稳定、易于回收。由于单乙醇胺会与气体中所含的 COS 及 CS<sub>2</sub> 等生成不可再生的化合物,使溶剂耗量增加,所以一般采用的是二乙醇胺。

乙醇胺是一种弱的有机碱,它的碱性随温度的升高而减弱。乙醇胺对硫化氢的吸收反应是可逆的,在较低的温度(25~40℃)和较高的压力下,乙醇胺可吸收气体中的硫化氢而生成硫化胺盐和酸式硫化胺盐;而当压力降至常压、温度升高至 100~120℃时,硫化胺盐即可分解析出硫化氢,而乙醇胺得以再生。其反应式如下:



在脱硫化氢的同时,通过同类的反应也可脱除气体中的二氧化碳。在工业上,硫化氢的吸收和解吸是在两个塔内进行的,而吸收剂乙醇胺水溶液是连续再生循环使用的,其原理流程如图 13-2-1。

当混有杂质时,乙醇胺的水溶液易产生发泡现象,从而导致处理能力及处理效果降低以及增加溶剂损失等。为此需将溶液进行过滤及再蒸馏,或加入适当的消泡剂。采用较低的乙醇胺浓度,对减轻溶液的发泡现象是有利的,一般以含二乙醇胺 30%为宜。经净化后的气体中硫化氢含量可降至 10mg/m<sup>3</sup> 以下,二氧化碳含量为 0.01~0.1%。

近年来,环丁砜脱硫方法发展很快,一般是以含环丁砜 35~45%、二异丙醇胺 45~50%和水 10~15%的溶剂为吸收剂。此溶剂既有物理吸收作用,又有化学吸收作用,因而兼具二者的优点。物理吸收剂环丁砜对酸性气体具有很大的溶解能力,而化学吸收剂二异丙醇胺可使处理过的气体中残留的酸性气体减少到最低值。净化后的气体中硫化氢含量可降至 5mg/m<sup>3</sup> 以下。环丁砜对设备的腐蚀也远比乙醇胺的腐蚀轻微,高温下的腐蚀速率只有乙醇胺的 1/4~1/10,一般也不产生发泡现象。

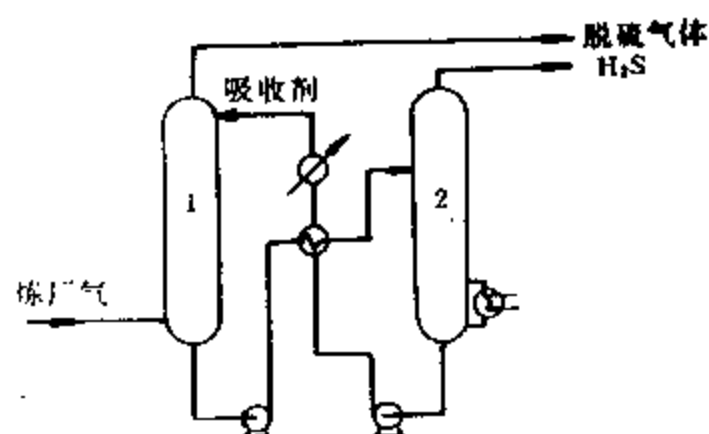
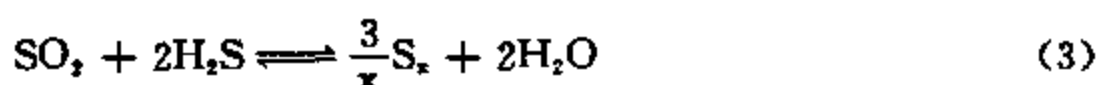
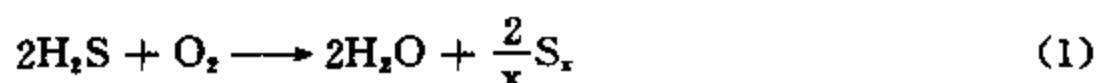


图 13-2-1 乙醇胺法气体脱硫原理流程  
1—吸收塔,2—再生塔

## 二、硫磺回收

克劳斯法(Claus Process)回收硫磺的主要反应为:



其原理流程见图 13-2-2。

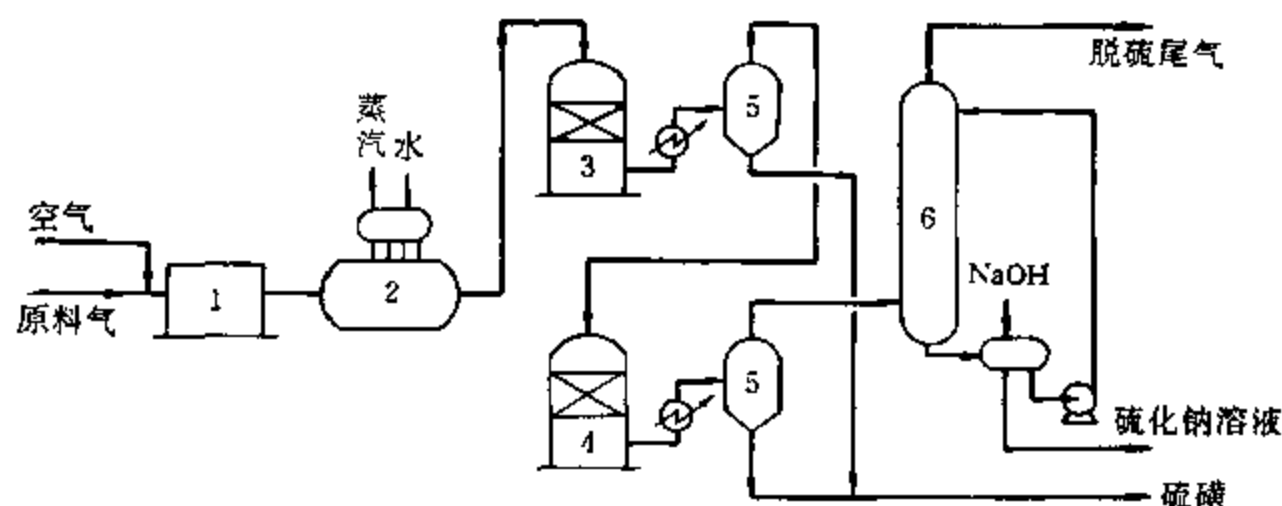


图 13-2-2 硫磺回收(Claus 法)原理流程

1—燃烧炉;2—废热锅炉;3—一级转化器;4—二级转化器;5—分离器;6—碱洗塔

自脱硫装置来的酸性气全部进入燃烧炉,发生反应(1)、(2),其中的  $\text{H}_2\text{S}$  有  $1/3$  可氧化成  $\text{SO}_2$ ,然后与来氧化的  $\text{H}_2\text{S}$  一起进入转化器,进行催化转化[反应(3)]。对于  $\text{H}_2\text{S}$  的部分燃烧反应,通入燃烧炉的空气需严格控制,这是克劳斯法的操作关键。燃烧炉的温度约为  $1200^\circ\text{C}$ ,燃烧产物中除  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{N}_2$  外,还有少量由  $\text{H}_2\text{S}$  直接分解而生成的元素硫。为回收热量,燃烧产物在进入转化器之前先经废热锅炉发生蒸气。转化器内装有天然铝矾土或合成氧化铝催化剂。反应(3)是可逆放热反应,因此降低反应温度对提高平衡转化率是有利的。但其温度至少要高于硫蒸气的露点,以避免硫磺沉积在催化剂表面上。一般转化器入口温度控制在  $220\sim 240^\circ\text{C}$ ,因过程放热,所以出口温度约升至  $270\sim 300^\circ\text{C}$ 。自转化器出来的反应物经冷凝冷却,即可得到硫磺。为达到较高的硫回收率,工业装置中一般还设有二级、三级甚至四级转化器。采用两级转化时,硫的回收率为  $93\sim 95\%$ ,三级转化时为  $94\sim 96\%$ ,而四级转化时则可达  $95\sim 97\%$ 。所得硫磺的纯度约为  $99.8\%$ 。

上述部分燃烧法适用于气体中  $\text{H}_2\text{S}$  含量高达  $50\%$  以上的场合,如用乙醇胺脱硫后再生出来的酸性气体。这是目前采用最多的一种克劳斯法,所回收的硫占各种克劳斯法回收硫的  $80\%$  左右。当原料气中  $\text{H}_2\text{S}$  含量在  $15\sim 50\%$  的情况下,若也采用部分燃烧法,则反应热不足以维持燃烧炉高温转化的操作温度,故宜采用分流法。把三分之一的酸性气体导入燃烧炉,通入空气( $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  为 1)使  $\text{H}_2\text{S}$  全部转化为二氧化硫,然后在炉出口处通入其余三分之二的酸性气,再去进行催化转化反应。当酸性气体中  $\text{H}_2\text{S}$  含量低于  $15\%$  时,原料气已不能正常燃烧,则需与足够量的空气一起在加热炉中预热到一定温度,然后直接进入反应器,使  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{O}_2$  催化转化生成硫磺。

从硫磺回收装置排出的尾气中还含有一定量的  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$ ,必须进行处理后才能排放。尾

气处理的方法有焚烧法和加氢还原法等。

### 第三节 轻质油品的精制

原油蒸馏及裂化得到的汽油、煤油和柴油馏分一般都含有一定量的含硫、含氮、含氧化合物,而裂化的产物中则还有烯烃和二烯烃。这些化合物的存在会造成油品性质不安定,具有腐蚀性等。所以为使油品质量符合要求,必须进行精制。油品精制的方法很多,酸碱精制是使用最早的一种方法,近年来由于保护环境,其废渣的排放受到严格的限制,所以应用日少,逐渐被加氢精制法所取代。此外,尚有用氧化法或吸附法脱除具有恶臭的硫醇的过程,即所谓脱臭过程(Sweetening)。

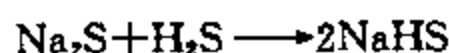
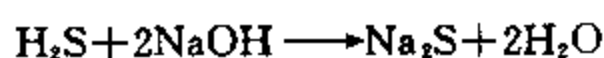
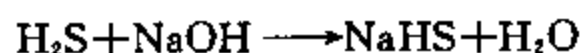
#### 一、酸碱精制

##### 1. 碱精制

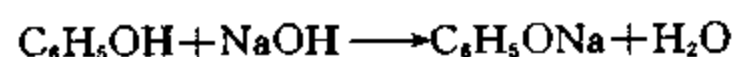
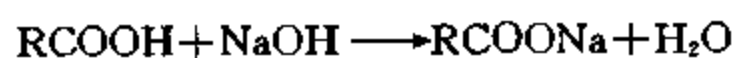
用氢氧化钠溶液对油品进行碱洗的目的有两个方面。在酸洗前的预碱洗是除去油品中的硫化氢、石油酸类、酚类、低分子硫醇等具有腐蚀性的酸性化合物。硫化氢如不先除去,它在酸洗中很容易氧化生成元素硫,而元素硫是很难除去的。至于酸洗后碱洗的目的则是中和在酸洗时产生的留在油中的酸性物质(如磺酸、酸性硫酸酯等)。

碱洗过程发生的主要反应是:

(1)硫化氢与碱反应生成硫化钠或硫氢化钠

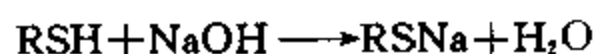


(2)石油酸和酚类与碱生成相应的钠盐



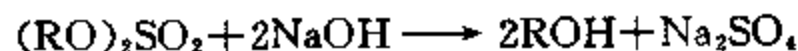
这些钠盐是水溶性的,进入碱液中。

(3)低分子硫醇与碱生成硫醇钠



硫醇的酸性随其碳链的增长而减弱,因此较大分子的硫醇是难以与碱起反应的。

(4)中性硫酸酯在碱的作用下会转化为相应的醇类



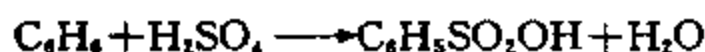
石油酸、酚及低分子硫醇等与碱的反应是可逆的,生成的盐类会在不同程度上发生水解反应。随着它们的分子量的增大,其盐类的水解程度也越大,同时它们在油品中的溶解度增大,在水中的溶解度下降。因此,用碱洗的方法,并不能把它们完全从油品中除去。

石油酸及低分子硫醇的钠盐的水解程度还取决于碱洗的条件。一方面,温度的升高和碱浓度的下降会使水解程度增大;但是,另一方面,这些钠盐是表面活性剂,较低的温度和较高的碱浓度则会使油品和碱液形成较牢固的水包油型乳状液。考虑到这两个方面,一般采用的碱液浓度为10~30m%,温度为20~45℃,碱用量一般为原料的0.2~0.3m%。

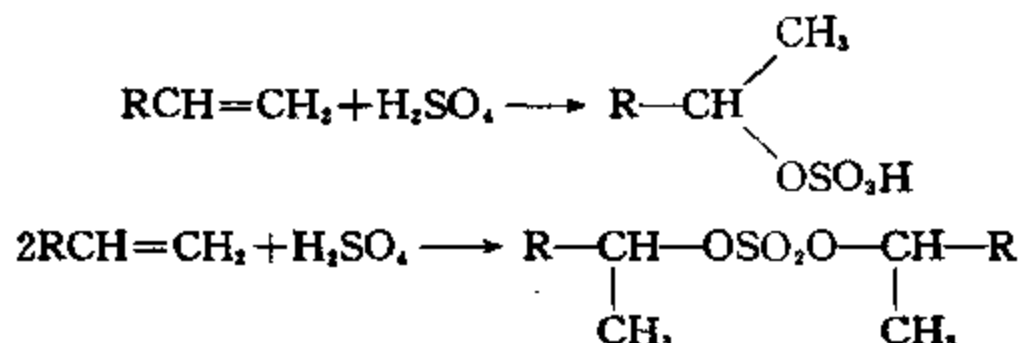
碱洗后的碱渣不能随便排放,其中所含的石油酸可用酸化方法析出并加以利用。

##### 2. 硫酸精制

烷烃和环烷烃在常温下与硫酸是不起反应的,即使与发烟硫酸长时间接触也很少起变化。芳烃与稀硫酸也是不起反应的,而浓硫酸则能与芳烃发生磺化反应而生成能溶于硫酸的磺酸,如:



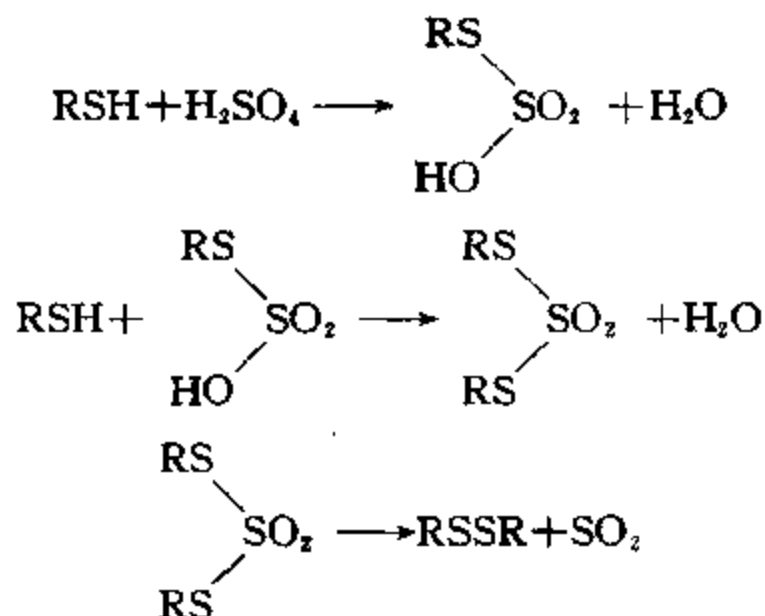
硫酸与烯烃发生加成反应,生成酸性的单烷基硫酸酯和中性的二烷基硫酸酯:



酸性硫酸酯是在较低的温度下生成的,它大部分溶于酸渣中,残存在精制油中的酸性酯可用补充碱洗的方法除去。在较高的温度(高于  $40^\circ\text{C}$ )下生成的是中性硫酸酯,它是不溶于水而溶于油的,所以仍留在精制油中,这会影响产品质量。因此,硫酸精制的温度要控制得低一些。

各种烃类除与硫酸发生上述主要的反应外,还有烯烃的叠合等副反应。烯烃的叠合是在较高的温度及较高的酸浓度下发生的,所生成的二聚物和多聚物溶于油中,使产品质量变坏。

硫酸精制很重要的目的是脱除油品中的各类非烃化合物,这一方面是由于它们中的大部分能与硫酸起反应,而反应的产物能进入酸渣,另一方面也由于硫酸对不少非烃化合物有溶解作用。硫酸与硫醇反应生成二硫醚,其反应步骤如下:



浓硫酸与噻吩反应生成噻吩磺酸。油品中的二硫醚、硫醚与硫酸不反应,但易溶于硫酸。碱性含氮化合物与硫酸也能发生反应,生成的硫酸盐进入酸渣。石油酸部分地溶解于硫酸,并能起磺化作用,磺化产物也溶于硫酸中,因而基本上能被脱除。

硫酸精制所用硫酸的浓度视目的而异,可从 80% 至发烟硫酸,最常用的是 93% 的硫酸。轻油品的轻度精制可用较稀的硫酸,而在某些需要脱除芳烃的场合则必须用浓度为 98% 的硫酸甚至发烟硫酸。硫酸的用量一般为 1~1.5m%,它取决于原料中要除去的物质的多少。当所用的硫酸过浓、用量过大和温度过高时,会导致叠合等副反应加剧,产品收率降低。油品与硫酸的接触时间也是一个重要参数,如果接触时间太短,反应进行得不完全,达不到精制的效果;如果接触时间太长,则不仅会由于副反应加剧而降低产品收率,而且反而会使油品的颜色和安定性变差。

硫酸精制的缺点是油品损失大和酸渣不易处理。



### 3. 酸碱精制

工业上常将碱精制和硫酸精制连起来进行。为了加速碱渣或酸渣的沉降分离,往往采用施加高压电场的方法,即俗称电精制或电-化学精制。其原理流程如图 13-3-1 所示。

油品往往要经过预碱洗——酸洗——水洗——碱洗——水洗等一系列步骤才能符合要求。油品与碱、酸和水的

混合是在专门的混合器中进行的,而沉降分离是在直流或交流的高压电分离器中进行的。碱洗和水洗时比较容易产生乳化现象,在高压电场的作用下易于破乳;酸洗时产生的酸渣比较粘稠,不易分离,高压电场可以加速酸渣的聚结和沉降,缩短其与油品的接触时间。实践证明,电场梯度一般以  $1600 \sim 3000 \text{V/cm}$  为宜,电场梯度太小,效果不大,假如太大则反而会使分散相的分散度增大,更不易于分离。

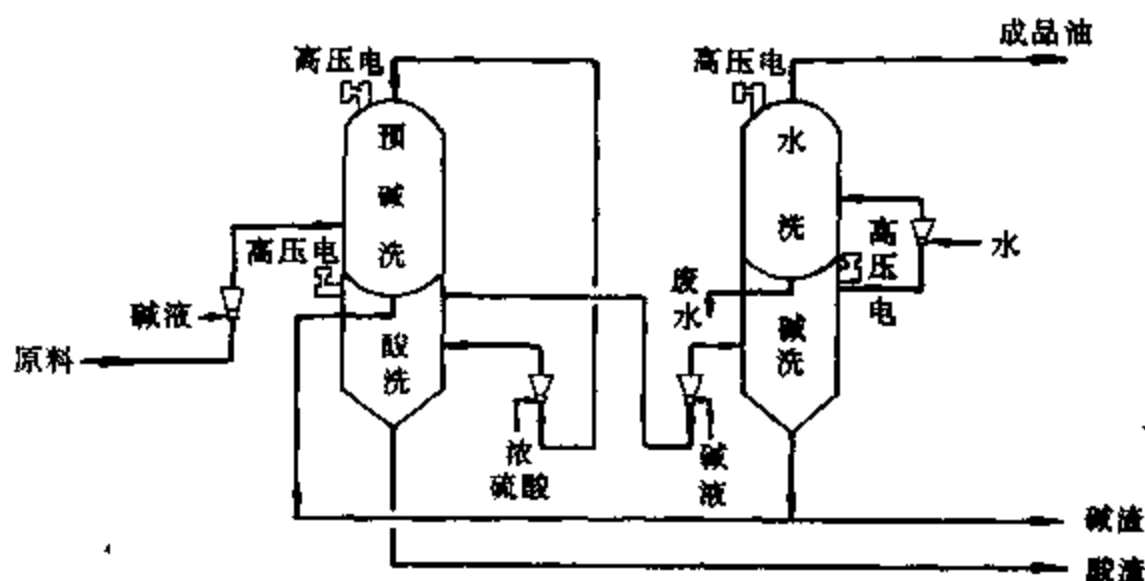


图 13-3-1 酸碱精制原理流程

### 二、催化氧化脱硫醇

由含硫原油加工得到的汽油、煤油等轻质油品都含有一定量的硫醇。硫醇不仅由于其具有酸性而能腐蚀设备,而且即使含量很低也能产生恶臭,影响油品的使用。为此,必须设法将其脱除或转化为危害较小的二硫化物。

工业上应用最广的、将油品中硫醇脱除或转化的过程为梅洛克斯法(Merox process),此外 13X-铜分子筛法也有应用。现将这两种方法分述如下:

#### 1. 梅洛克斯法

此法为使油品中的硫醇在催化剂、碱液( $\text{NaOH}$  水溶液)及氧化剂(空气)存在的条件下氧化为二硫化物,得以除去恶臭。二硫化物可被分离出来或仍留在油中。

常用的催化氧化催化剂有磺化酞菁钴(见图 13-3-2)和聚酞菁钴两种。制备磺化酞菁钴时,先以邻苯二甲酸酐、尿素和氯化钴为原料,在钼酸铵催化剂作用下合成酞菁钴。再将酞菁钴用 25% 发烟硫酸磺化即可得磺化酞菁钴。聚酞菁钴的合成方法与酞菁钴相似,只是以均苯四甲酸二酐代替邻苯二甲酸酐。催化剂的含钴量约为 8%,其使用寿命为  $8000 \sim 14000 \text{m}^3$  原料/kg 催化剂。

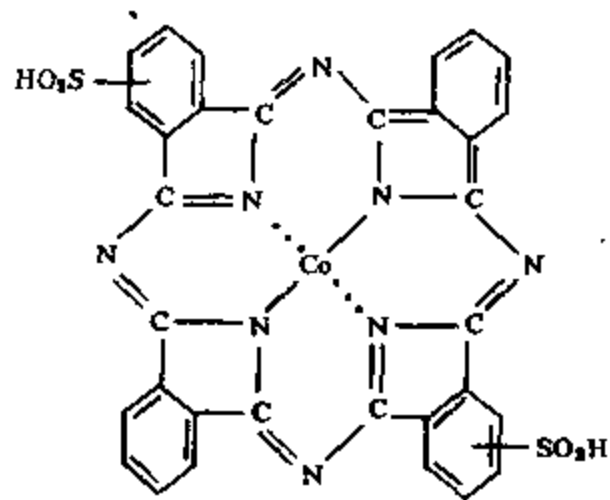


图 13-3-2 二磺化酞菁钴的分子结构

梅洛克斯法脱硫醇包括抽提和脱臭两个过程,根据需要可利用其中一个过程,也可以将两个过程组合起来进行操作。

#### (1) 抽 提

抽提(图 13-3-3)是用碱液把油品中的硫醇抽提出来,生成的硫醇钠转入水相,而使产物的含硫量降低,其反应式为:

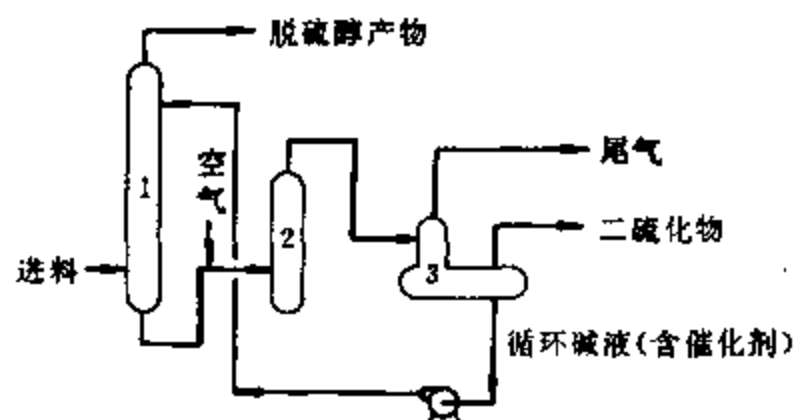


图 13-3-3 抽提法脱硫醇原理流程  
1—抽提塔；2—氧化塔；3—二硫化物分离罐

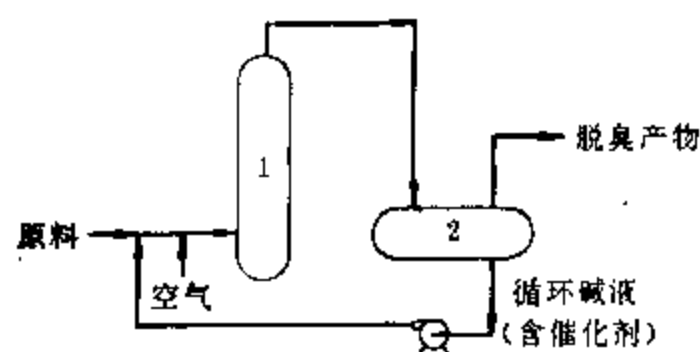
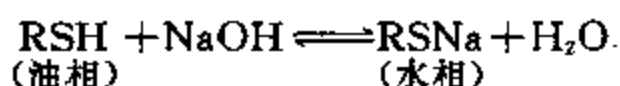
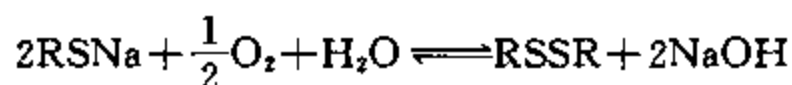


图 13-3-4 液-液法脱臭原理流程  
1—氧化塔；2—沉降罐



上述反应是可逆的，温度较低、碱浓度较高和硫醇的分子量较低均有利于正向反应。

含硫醇钠的碱液与油分离后进入氧化器，在催化剂存在下通入空气，通过下列反应，硫醇钠被氧化为二硫化物。



二硫化物不溶于碱液，可以分为两层，下层碱液可循环使用。

## (2) 脱 臭

脱臭是将含硫醇的油品与空气及含催化剂的碱液一起通过反应器后，硫醇被氧化为二硫化物，而碱液则循环利用。由于二硫化物仍留在油中，所以氧化后油品中的含硫量并没有减少。在工艺上，脱臭有两种类型，一种是将催化剂溶于 NaOH 溶液中，即液-液法(图 13-3-4)；另一种是将催化剂载于固体载体(如活性炭)上，即固定床法。

抽提在常温下进行，氧化温度为 40~60℃；反应系统的压力为 0.4~0.7MPa，以保证原料在反应温度下不气化，以及使氧在液相中有一定的溶解度。氢氧化钠浓度为 4~25%，一般为 10%，催化剂在碱溶液中的浓度约为 100~200ppm，供氧量约为硫醇氧化理论量的两倍。

对于含硫醇量较低的汽油馏分，只用脱臭过程即可满足要求，但对硫醇含量较高的汽油则通常是先经过抽提除去大部分硫醇，然后再进行脱臭。煤油馏分中所含的硫醇，因分子量较大不易被碱液抽提，因此通常只进行脱臭，工艺上以固定床为宜。表 13-3-1 中所列为各类油品的抽提及脱臭效果，可见对汽油馏分而言其硫醇硫的含量可从数千 ppm 脱至 10ppm 以下。

表 13-3-1 抽提氧化法脱硫醇的效果

原料类型	液化气及天然汽油	轻 油	汽 油	煤 油	柴 油
适用的方法	抽提法	液-液法、固定床法	抽 提 + 液-液法、抽提+固定床法、固定床法	固定床法	固定床法
原 料					
硫醇硫, ppm	50~10000	50~5000	50~5000	30~1000	50~800
H <sub>2</sub> S, ppm	<10	<10	<10	<1	<1
处理后产物					
硫醇硫, ppm	<10	<10	<10	<10	<30

经石油大学研究,在油、碱液两相共存时,催化氧化反应速率的决定步骤是硫醇自油相向碱液相的转移。因为催化剂存在于碱液中,而且在碱液相中氧的浓度比在油中的浓度大得多。硫醇只有转移到碱液相后才能解离为硫醇负离子,并进一步在催化剂作用下发生反应,所以在碱液相中硫醇负离子的浓度和活性决定了其氧化的反应速率。由于硫醇在碱液中的溶解度是随其分子量的增大而减小的,所以分子量较大的硫醇较难脱除。同时,异构硫醇由于其负离子的空间阻碍效应,其反应速率显著地小于同碳数的正构硫醇的,因此也较难脱除。

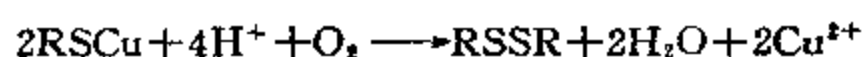
还需注意,原料油中所含的硫化氢、酚类和羧酸类化合物也能氧化,从而导致油品颜色变深、胶质含量增加,还会缩短催化剂寿命、降低脱臭的效果。在这种情况下,最好先进行原料的预碱洗,以除去此类物质。

上述脱硫醇过程中,碱液虽是循环使用,但总是要进行补充和排放,以维持碱液的浓度和纯度。为此,近年来开发了用加入少量活化剂代替碱液循环的固定床脱臭方法。此法一方面减少了碱耗,另一方面也提高了脱臭效率。

## 2. 13X-铜分子筛脱硫醇

单纯用 13X 分子筛也可以对汽油等进行吸附脱硫醇,但操作周期较短,需要不时燃烧再生。 $\text{CuCl}_2$  催化氧化是一种传统的脱硫醇的方法,但由于其水溶液的腐蚀性很强,现已很少应用。13X-铜分子筛脱硫醇法则是上述两者的结合,可用于喷气燃料的脱硫醇,此法的优点是不排放废液。

13X-铜分子筛是 13X 分子筛经铜离子交换掉 75~90% 钠离子后的沸石分子筛。它可将硫醇催化氧化为二硫化物,其反应是分两步进行的:



此过程是用将原料油和空气一起通入装有 13X-铜分子筛的固定床反应器来实现的。反应温度在 100℃ 左右,温度过低脱硫醇能力下降,温度过高则使产品的颜色变深。一般注入空气量为理论空气量的 3~5 倍。

此催化剂的使用寿命一般为一年以上,当其活性下降后可进行再生。再生的方法有两种,一种是通入水蒸气,另一种是用氨或胺的水溶液或有机溶剂溶液洗涤催化剂床层,其中后者的效果较好。

## 第四节 润滑油的精制

润滑油的使用性质取决于其基础油的化学组成及加入添加剂的数量及质量。目前,在生产上制取基础油的方法,主要是用各种溶剂将润滑油原料进行处理,以除去其中影响它的使用性能的各种非理想组分。具体地说,也就是要通过溶剂脱沥青、溶剂精制、溶剂脱蜡等过程以改善基础油的粘-温性质、氧化安定性及低温性能等。经过溶剂处理后的油料,还需用白土进行处理或用加氢的方法进行最后的补充精制,才能符合要求。由于溶剂处理只是将润滑油原料中原已存在的理想组分分离出来,所以原料的选择便是十分重要的问题。假如原料中所含的非理想组分太多,这样经过溶剂处理后所得到的合格产物的收率便就太低,那将是不经济的。

现将这三个溶剂处理过程的原理分述如下。

### 一、溶剂脱沥青

溶剂脱沥青(Solvent deasphalting, 简称 SDA)过程的目的是脱去减压渣油中的沥青质及部分胶质。此过程原来只是为了制取高粘度润滑油(如汽缸油等)的原料,近年来已越来越多地用来为催化裂化或加氢裂化提供残炭值和重金属含量都较低的原料。所以,溶剂脱沥青已不仅仅是一种生产重质润滑油的手段,而且也是一个重要的重油脱碳改质过程。由于渣油中所含的重金属绝大部分存在于其胶质、沥青质中,所以在脱沥青过程中同时也就脱去了大部分镍、钒等金属,因此,此过程也有称为溶剂脱金属的。溶剂脱沥青所得产物,除脱沥青油(Deasphalted oil, 简称 DAO)外还有脱油沥青。脱油沥青的组成是以沥青质、胶质为主,并含有多环芳烃,它有可能用作道路沥青或其调合组分,也可能用作建筑沥青,如其软化点太高则只能作为固体燃料。

溶剂脱沥青是在装有转盘或挡板的塔内或在混合器内进行的,其原理流程如图13-4-1所示。下面就其主要影响因素分别进行讨论。

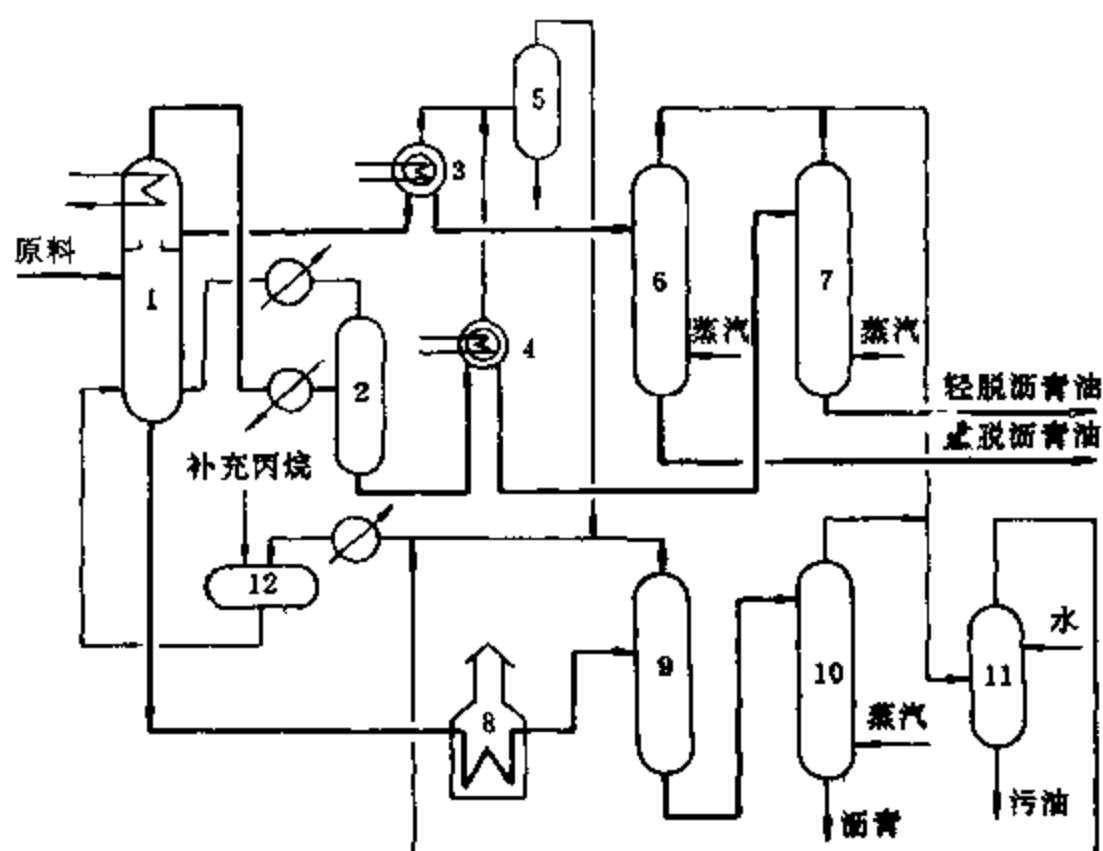


图 13-4-1 丙烷脱沥青原理流程

### 1. 溶剂的性质

脱沥青所用的溶剂一般都是低分子烷烃,常用的有

丙烷、丁烷、戊烷等,由于它们都没有极性,且分子量较小,所以对分子量和极性都较大的沥青质不溶解,对渣油中其他组分溶解能力的次序是:

饱和烃>少环芳烃>多环芳烃>胶质

由此可见,在脱沥青过程中被溶剂溶解的是较理想的组分,而沉淀分出的是非理想组分。

在这些低分子烷烃溶剂中,随着分子量的增大,其溶解能力提高,而选择性则变差。也就是说,对于同一减压渣油,用戊烷为溶剂所得的脱沥青油要比用丁烷或丙烷时为多,而质量自然要差些。这一点可以从表 13-4-1 中很清楚地看出。当目的是制取高粘度润滑油原料时,对质量的要求较高,一般用丙烷或丙烷、丁烷混合溶剂,即使脱沥青油收率低些也要保证质量;而当目的是最大限度地为催化裂化、加氢裂化提供原料时,那就可以用溶解能力较强而选择性较差的了烷或戊烷作溶剂。表 13-4-2 为阿拉伯轻质原油减压渣油戊烷脱沥青结果。

- 1—萃取塔;2—临界塔;3、4—丙烷蒸发塔;5—泡沫分离塔;  
6—重脱沥青油汽提塔;7—轻脱沥青油汽提塔;8—加热炉;  
9—沥青蒸发塔;10—沥青汽提塔;11—混合冷凝器;12—丙烷贮罐

表 13-4-1 大庆原油减压渣油用不同溶剂脱沥青的结果

项 目	减压渣油	脱沥青油			
溶 剂	—	丙 烷	丙烷/丁烷	丁 烷	戊 烷
脱沥青油收率, m%	100.0	53.6	71.4	85.5	98.0
脱沥青油性质					
相对密度, $d_{4}^{20}$	0.9222	0.9043	—	0.9073	—
粘度(100℃), mm <sup>2</sup> /s	121.7	29.4	45.2	73.0	117.4
残炭, m%	7.46	0.57	2.40	4.76	6.70
镍, ppm	9.8	—	0.53	—	8.0
脱油沥青性质					
软化点, ℃	39	44.5	66	95	—
针入度(25℃), 1/10mm	>250	>192	15	12	—
延度(25℃), cm	3.9	30.3	10.1	3.0	—

表 13-4-2 阿拉伯轻质原油减压渣油戊烷脱沥青结果

项 目	减压渣油	脱沥青油		脱油沥青	
收率, v%	100	56	78	44	22
$d_{15.6}^{15.6}$	1.02	0.959	0.986	1.10	1.16
S, m%	4.0	2.7	3.3	5.4	6.3
N, m%	0.31	0.14	0.21	—	—
残炭(康氏), m%	20.8	5.6	10.7	—	—
C <sub>7</sub> 不溶物, m%	10	0.05	0.05	—	—
(V + Ni), ppm	98	6	19	201	341
软化点, ℃	—	—	—	116	117

## 2. 温 度

一般情况下,溶剂对油的溶解度是随温度的升高而增大,直至完全互溶,这就是如图 13-4-2 中左边的第一个两相区(I)内的情况。对于象丙烷等轻烃溶剂来说,假如再提高温度,到达一定程度后,完全互溶的体系又重新分为两相,即进入右边的第二个两相区(II)。在这第二个两相区内,情况就不一样了,随着温度的升高,轻烃溶剂的密度逐渐变小,它的溶解能力也明显下降,析出的不溶组分逐渐增多。先析出的主要是沥青质、胶质,尔后就是油份。当温度达到临界温度(对丙烷而言是 96.8℃)时,溶剂和油就完全不互溶了。

由于第一个两相区的温度过低,原料油的粘度过大且其中的蜡也会析出,所以溶剂脱沥青的操作范围就在第二个两相区内,所用的温度一般低于溶剂的临界温度 10~20℃左右,即所谓亚临界条件。对丙烷而言,其脱沥青温度一般在 40~80℃之间,用丁烷作溶剂时可为 100~

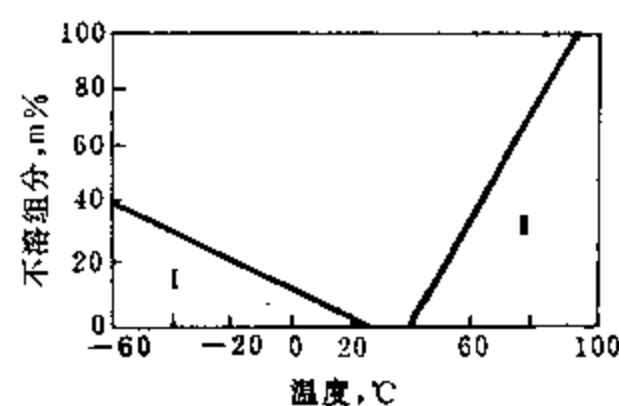


图 13-4-2 丙烷-渣油体系在不同温度下的相状态  
丙烷：渣油=2：1(体积比)

140℃,而用戊烷时则为150~180℃左右。在这个区域内,需要注意的是当温度升高时溶剂的溶解能力下降,从而导致脱沥青油收率降低,但其质量则提高。

根据上述温度对溶剂脱沥青影响的特点,如有需要,还可通过将脱沥青油溶液适当加热提高温度的方法,使之析出一个质量较差的产物(称为重脱沥青油或胶质)。用抽出这个中间产物的方法,以保证轻脱沥青油及脱油沥青两者都能达到一定的质量要求,这就是所谓两段脱沥青。表13-4-3和表13-4-4所列为大庆减压渣油一段及两段脱沥青的结果。由此可见,大庆减压渣油用两段脱沥青的方法,可以同时得到质量合格的150BS润滑油原料和100号道路沥青,而重脱沥青油则可作催化裂化原料。

表 13-4-3 大庆原油减压渣油一段丙烷脱沥青结果

项 目	减压渣油	脱沥青油		脱油沥青	
收率, m%	100	62.4	85.9	37.6	14.1
相对密度, $d_4^{20}$	0.9225	0.8933	0.9083	—	—
运动粘度(100℃), mm <sup>2</sup> /s	146.1	38.2	74.6	—	—
残炭, m%	8.39	1.61	4.50	—	—
镍, m%	12.1	0.3	2.8	—	—
软化点, ℃	—	—	—	49.5	95
针入度(25℃), 1/10mm	—	—	—	64	15
延度(25℃), cm	—	—	—	67	4

表 13-4-4 大庆原油减压渣油两段丙烷脱沥青结果

项 目	减压渣油	轻脱沥青油	重脱沥青油	脱油沥青
收率, m%	100	42.0	39.2	18.8
相对密度, $d_4^{20}$	0.9268	0.8814	0.9454	1.0108
运动粘度(100℃), mm <sup>2</sup> /s	125.6	25.8	260.5	—
残炭, m%	8.07	0.67	9.71	—
软化点, ℃	—	—	—	43
针入度(25℃), 1/10mm	—	—	—	112
延度(25℃), cm	—	—	—	61

### 3. 溶剂比

溶剂比是指过程中加入的溶剂和原料油之间的体积比或质量比,这也是溶剂脱沥青过程的一个重要影响因素,对一定的原料有其最佳的溶剂比值。如果溶剂比过大,则不仅会由于溶入过多的非理想组分而使脱沥青油的质量变差,同时又会增加回收溶剂所需的能耗和降低装置的生产能力。溶剂比的具体数值取决于所用溶剂和原料的性质以及对产物质量的要求,其范围一般为(4~10):1(v/v)。如以丙烷为溶剂从石蜡基原料中制取高粘润滑油料时,所需的溶剂比较高,约为(6~10):1(v/v)。如以丁烷或戊烷为溶剂从中间基或环烷基原料中制取裂化原料时,由于这两种溶剂的溶解能力较强,同时此类原料中可溶出的理想组分又较少,所以溶剂比可以低一些,一般为(4~5):1(v/v)。

### 4. 近临界或超临界回收溶剂

如前所述,目前溶剂脱沥青一般都在亚临界条件下进行操作,这是指脱沥青温度低于溶剂的临界温度,而压力则需足够高以保证溶剂在该温度下处于液态(一般为 3.0~4.5MPa)。假如系统的温度和压力相应都超过了溶剂的临界温度和临界压力,此时的溶剂是处于超临界流体状态,其密度随压力增大而增大,随温度升高而减小,而其溶解能力是随其密度的增大而提高的,如用这种超临界流体进行抽提,即所谓超临界抽提,由于它的独特的性能,近年来广泛地进行着研究。此处仅涉及在近临界或超临界状态下回收脱沥青溶剂的问题。

在溶剂脱沥青过程中所加入的溶剂量很大,如全部都要通过蒸发-冷凝过程来回收溶剂,所消耗的能量和所需的设备投资都相当大。为此,我国研究开发了近临界或超临界回收溶剂的工艺,并已在生产中普遍采用。这就是借助在临界状态下溶剂对油几乎不溶解的性质,将脱沥青油溶液在压力大于临界压力的条件下加热到接近临界温度或稍高于临界温度,使其中的油基本全部沉降析出,而溶剂相只需加以冷却即可循环使用。这部分约占整个溶剂量 80~90% 的溶剂不经相变,无需蒸发和冷凝即可回收,便可使能耗大幅度降低(约降低 30%),同时也节省大量设备,简化了流程。

## 二、溶剂精制

溶剂精制(Solvent extraction)过程是借助液-液抽提方法,用极性的选择性溶剂从减压馏分或减压渣油的脱沥青油中,除去短侧链的多环芳烃及胶质等非理想组分,以改善其粘-温性质、氧化安定性,并降低其残炭值。由于极性溶剂对粘-温性质很差的多环环烷烃并不能选择性地溶解,所以对于环烷基原料往往要用加氢处理的方法才能改善其质量。

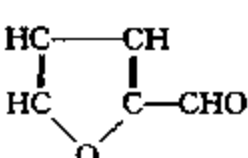
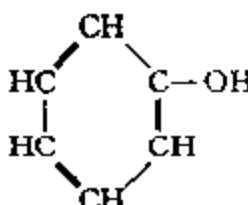
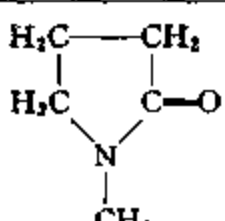
溶剂精制过程尚可用于处理柴油,将其中的多环芳烃抽出以提高其十六烷值及降低其残炭值;此外,还可用溶剂抽提法从催化裂化循环油中抽出多环芳烃,抽余的油可以返回去进行催化裂化,以提高轻质油收率。

### 1. 溶剂精制过程的常用溶剂

对溶剂精制过程所用溶剂的主要要求是要有较好的选择性和适当的溶解能力,即对非理想组分有较大的溶解能力,而对理想组分的溶解能力则显著较小。同时还有一些其他要求,如沸点不能太高,以便于蒸发回收;与润滑油料之间有一定的密度差,以利于两个液相的分离;此外,还要求溶剂的毒性小、腐蚀性小、比较稳定且便宜易得。

工业上常用的溶剂有三种:即糠醛、酚和 N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone,简称 NMP)。这些都是含有极性官能团的环状化合物,它们的物理性质见表 13-4-5。

表 13-4-5 溶剂精制所用溶剂的性质

项 目	糠 醛	酚	N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)
结 构 式			
相对密度, $d_4^{20}$	1.1598	1.0576(41℃)	1.026
沸点,℃	161.7	181.8	201.7
熔点,℃	-38.7	40.9	-24.4

续表 13-4-5

项 目	糠 醛	酚	N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)
粘度(50℃), mPa·s	1.15	3.42	1.01
与水共沸点, ℃	97.5	99.6	无共沸物
共沸物中含水( $1 \times 10^5$ Pa 时), m%	65.0	90.8	无共沸物
与水互溶度(40℃), m%			
水在溶剂中	6.4	33.2	完全互溶
溶剂在水中	6.8	9.6	完全互溶

这些溶剂对润滑油原料中各种组分溶解能力大小的次序是:

胶质 > 多环短侧链芳烃 > 少环长侧链芳烃 > 饱和烃

这与脱沥青过程中用非极性溶剂时的次序相反。也就是说,在溶剂精制过程中,溶剂所溶解的主要是非理想组分即所谓抽出油,而在剩下的精制油(即抽余油)中则主要是理想组分。表 13-4-6 中的数据就是一例。

表 13-4-6 前苏联布卓夫宁润滑油料糠醛精制结果  
(精制油收率 67.9m%)

项 目	族 组 成, m%				
	饱和分	轻芳烃	中芳烃	重芳烃	胶 质
润滑油料	51.5	18.5	13.0	7.6	7.2
精制油	69.8	14.7	10.9	0	2.5
抽出油	12.8	26.5	17.4	23.7	17.1

图 13-4-3 及表 13-4-7 为以大庆原油减压馏分为原料,用酚和 NMP 进行精制的对比。

表 13-4-7 酚和 NMP 溶剂精制对比(大庆原油润滑油馏分)

溶 剂	酚	NMP
溶 剂 比 (m)	1.15 : 1	1.04 : 1
精制油性质		
粘度指数	102	103
密度(20℃), g/cm <sup>3</sup>	0.8625	0.8687
折光率, $n_D^{20}$	1.4823	1.4783
比色(ASTMD-1500)	1.5	0.51
碱氮, ppm	36	95
硫, ppm	547	462
精制油族组成, m%		
饱和烃	80.8	82.2
轻芳烃	11.7	12.0
中芳烃	5.1	2.8
重芳烃	1.4	0
胶 质	0.7	0.8
精制油收率, m%	73.5	80.5

这三种溶剂中,由于糠醛的毒性比酚的小,可用玉米芯制取,价廉易得,且选择性也不错,所以目前我国应用较多。但必须注意的是,糠醛对热和氧都不稳定,易于缩合结焦,其使用温



度不能超过 230℃。NMP 在三者中毒性最小,稳定性极好,选择性也很好,因此,近年来应用日趋广泛。

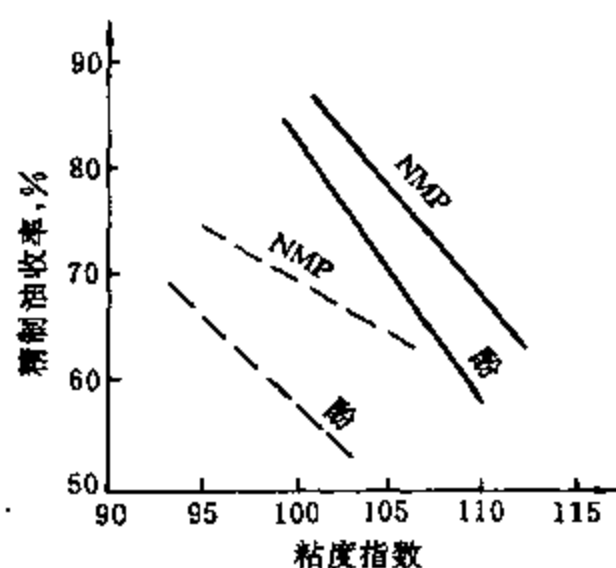


图 13-4-3 酚和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)  
溶剂精制对比(大庆润滑油馏分)  
—— 150 SN    ---- 300 SN

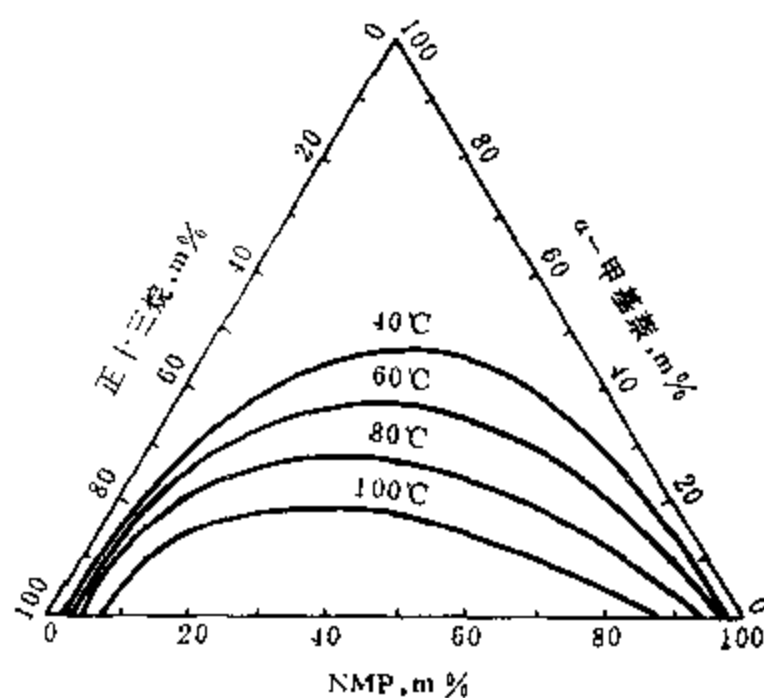


图 13-4-4 NMP-α-甲基萘-正十三烷三元  
系统在不同温度下的溶解曲线

由图 13-4-3 和表 13-4-7 可以看出,和酚相比,NMP 对中芳烃和重芳烃具有更强的溶解能力和更好的选择性。这样,在得到相同质量精制油的情况下,对 NMP,可以用较小的溶剂比,并可以得到较高的精制油收率。而当精制油收率相同时,用 NMP 可以得到质量更好的精制油。

在溶剂回收过程中,由于采用汽提方法,不可避免地会引入水。当用酚为溶剂时,还需加适量的水以调节其选择性和溶解能力。由于 NMP 与水不形成共沸物,所以用常规方法即可分离。而酚和糠醛都与水形成低沸共沸物,需用专门的系统加以处理。

## 2. 精制温度的影响

前面在介绍苯胺点时,曾谈及两个液相之间的临界互溶温度是指它们能完全互溶的最低温度。不同的原料由于其组成的不同对于同一种溶剂会有不同的临界互溶温度。当原料中芳烃和胶质的含量较高时,其临界互溶温度也就较低。要进行液-液两相的抽提,体系的温度自然应当在其临界温度之下。在一定温度下进行抽提时,体系可分为一个富含非理想组分的抽出油溶液,和一个富含理想组分的精制油溶液。图 13-4-4 中的 NMP-α-甲基萘-正十三烷的三元系统液-液平衡相图,可说明这种精制方法的原理,其中以 α-甲基萘模拟非理想组分,以正十三烷模拟理想组分。

温度不仅影响溶剂的溶解能力,也影响溶剂的选择性,一般情况下,当温度升高时溶剂的溶解能力增大、选择性变差。图 13-4-4 中的曲线是溶解度曲线,曲线的下方是两相区,上方是完全互溶区。从此图可以看出温度对溶解能力及选择性的影响趋势。当温度升高时,两相区缩小,相互平衡两相的组成也逐渐接近,这就表明了其互溶度的增加和选择性的变差。由于温度对溶剂的溶解能力和选择性的影响是相反的,所以需要寻找一个既能使精制油的质量符合要求,又能最大限度地提高精制油收率的最佳温度。这个最佳温度一般是在溶剂与原料油的临界互溶温度以下 20℃ 左右,其一般范围为 60~130℃。

工业上的溶剂抽提是在一个装有转盘或填料的塔内实现的。原料油和溶剂是靠着它们的密度差在塔内逆向流动进行抽提,密度较大的溶剂从上部进入,而密度较小的原料油则从下部进入,如图 13-4-5 所示。

为了提高精制油收率和保证其质量,一般还采取使溶剂进塔温度高于原料油的方法,使抽提塔中形成上高下低的温度梯度。这是因为塔顶油料已经过精制,基本是理想组分,其临界互溶温度较高,采用较高的塔顶温度可以保证精制油的质量;塔底的油料中含有较多的非理想组分,其临界互溶温度较低,采用较低的温度可以使抽出油中尽量少带出理想组分以保证精制油的收率。但塔顶温度过高会使精制油的收率过低;塔底的温度过低则会导致溶剂不能将足够量的非理想组分抽出,影响精制油的质量。抽提塔塔顶和塔底的温度差一般为  $20\sim 40^{\circ}\text{C}$  左右。

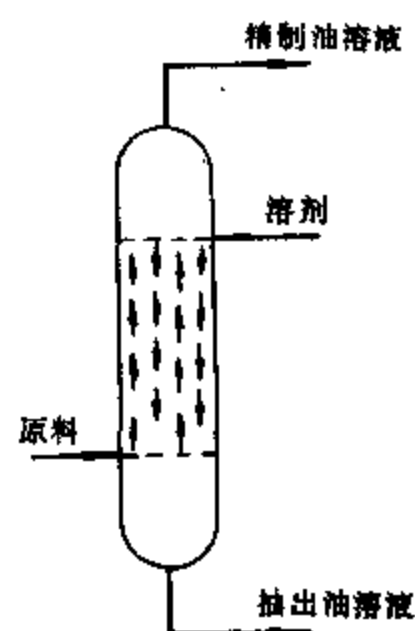


图 13-4-5 溶剂精制抽提塔示意图

### 3. 溶剂比的影响

在一定的抽提温度下,加大溶剂比,可以使更多的非理想组分被抽出,从而增加精制深度,改善精制油质量。溶剂比如过高,则不仅不能显著改进精制油的质量,相反还会使精制油的收率太低,同时还会徒然增加回收溶剂的能耗和降低装置的处理能力。表 13-4-8 中的数据说明了这种趋势。

表 13-4-8 溶剂比对精制油收率和质量的影响  
(溶剂为糠醛,  $93^{\circ}\text{C}$ )

溶剂比(v)	精 制 油			
	收率, % (v)	相对密度, $d_{4}^{20}$	粘度指数	残炭, m%
0	100.0	0.925	65.0	2.9
3 : 1	75.2	0.900	84.7	1.1
6 : 1	62.6	0.895	88.6	0.9
9 : 1	53.3	0.892	91.0	0.8
12 : 1	47.1	0.891	93.2	0.7

润滑油溶剂精制的溶剂比一般在  $(1.5\sim 4.5) : 1$  之间。对于低粘度的润滑油料可以用较小的溶剂比,而对于高粘度的则要用较大的溶剂比。如用 NMP 为溶剂时,由于其溶解能力较强和选择性较好,即使用较小溶剂比也可使精制油的质量达到要求。

### 三、溶剂脱蜡

石蜡基及中间基石油的高沸馏分及渣油中都含有一定量的固态烃类(石蜡或微晶蜡)。在低温下蜡在油中会形成三维的结晶骨架并将油包在其中,这样便使油丧失流动性。因此,要改善润滑油的低温性能必须进行脱蜡。由于润滑油的粘度较大,所以一般不能直接用过滤的方法把油和蜡分开。必须加入溶剂进行稀释以降低其粘度,在降低温度时可使蜡的晶体在较适宜的条件下生成和长大,这样便可较容易地用过滤的方法将蜡脱去,此即所谓溶剂脱蜡(Solvent dewaxing)过程。

前已述及,一般来说馏分油中所含的固态烃是石蜡,其组成以正构烷烃为主,其晶体大且呈片状,因此较易于过滤。而减压渣油中所含的蜡多半是微晶蜡,它主要由带长侧链的环状烃组成,其晶体细小且呈针状,往往会因堵塞滤布而影响过滤的速度。所以必须根据原料油的组成和性质选择其适宜的脱蜡条件。

溶剂脱蜡过程中经过滤得到的是含油蜡膏,往往还需要再次加入溶剂在低温下重新结晶才能得到较纯净的蜡,这就是所谓溶剂脱油(Solvent deoiling)过程。

溶剂脱蜡过程的流程是较复杂的,如图 13-4-6 所示,共包括五个系统:

**结晶系统** 将原料油和溶剂混合后的溶液冷却,使蜡从溶液中结晶出来。

**过滤系统** 通过鼓式真空过滤机将脱蜡油的溶液滤过,而含油蜡膏则在滤布上形成滤饼。

**溶剂回收系统** 从脱蜡油和含油蜡膏溶液中通过多次蒸发和汽提回收溶剂。

**冷冻系统** 用氨压缩膨胀制冷,以吸收热量,降低体系的温度。

**安全气系统** 制备惰性气体以封闭过滤系统等,使之与空气隔绝,防止溶剂蒸气爆炸。

现将影响溶剂脱蜡的几个主要因素分述如下。

### 1. 脱蜡溶剂

对脱蜡溶剂的主要要求是在低温下对油有很好的溶解能力,而对蜡的溶解度要小,同时要求它的粘度较低,以利于蜡结晶的析出和长大,并易于过滤。由于溶剂对蜡多少总有一定的溶解能力,所以脱蜡油的倾点一般总是高于其脱蜡温度,这两者的差值(脱蜡油倾点—脱蜡温度)即所谓脱蜡温差。脱蜡溶剂的选择性往往可用脱蜡温差来表示,脱蜡温差小,表明溶剂的选择性好,有利于节约冷冻所需要的能量。

由于单一的溶剂很难满足上述要求,目前常用的是包含两种或两种以上组分的混合溶剂。其中一类是溶解剂(如苯、甲苯),它们能和油完全互溶,对蜡也有一定的溶解能力;另一类是沉淀剂(如丙酮、丁酮等),它们在低温下对蜡几乎不溶,而对油的溶解度也较小。两者以适当的比例混合后,便能一方面对油有较大的溶解度,另一方面对蜡的溶解度却很小。

早期使用较多的是丙酮-苯-甲苯混合溶剂。由于丙酮的沸点太低、易于挥发、损耗较大,而苯的熔点太高、毒性较大,所以目前已广泛采用丁酮-甲苯为脱蜡溶剂。这种以酮类和苯类混合溶剂进行的脱蜡俗称酮苯脱蜡。

酮类对油的溶解能力是随酮类分子量的增大而增大的。例如甲基异丁基酮对油的溶解能力很大,而对蜡则很少溶解,这样便有可能将它作为单一溶剂或和丁酮混合进行脱蜡。几种常用脱蜡溶剂的性质见表 13-4-9,其脱蜡效果的对比见表 13-4-10。

表 13-4-9 常用脱蜡溶剂的物理性质

项 目	丙 酮	丁 酮	甲基异丁基酮	苯	甲 苯
沸点,℃	56.1	79.6	115.1	80.1	110.6
熔点,℃	-94.6	-85.9	-80.3	5.5	-95.0
相对密度, $d_{4}^{20}$	0.791	0.8045	0.8007	0.8789	0.8670
粘度(20℃),mm <sup>2</sup> /s	0.41	0.52	0.59(mPa·s)	0.74	0.68
常压下与水共沸点,℃	—	73.5	87.9	69.3	84.1
共沸物中含溶剂,m%	—	89.0	75.7	91.2	80.4
溶剂在水中溶解度,m%	完全互溶	22.6(20℃)	2.0(20℃)	0.175(10℃)	0.037(10℃)
水在溶剂中溶解度,m%	完全互溶	9.9(20℃)	1.8(20℃)	0.041(10℃)	0.034(10℃)

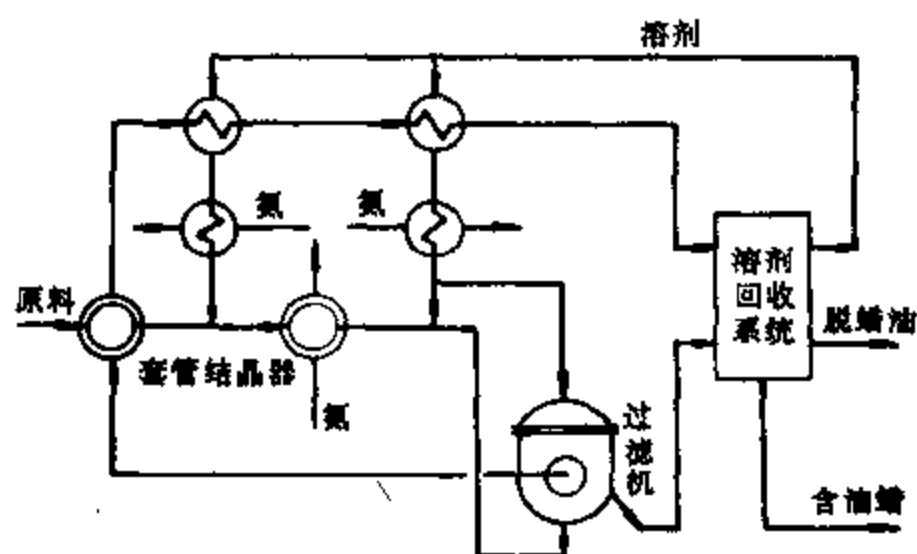


图 13-4-6 溶剂脱蜡示意图

表 13-4-10 丙酮、丁酮、甲基异丁基酮脱蜡效果比较

原料	溶剂组成, v%					溶剂比	过滤温度 ℃	脱蜡油收率 m%	脱蜡油凝点 ℃	蜡含油 m%	脱蜡温差 ℃
	丙酮	苯	甲苯	丁酮	甲基异丁基酮						
减压二线	45	45	10	—	—	3.0	-12	58.0	-6	5.3	6
	—	—	30	70	—	3.0	-9	60.0	-5	3.9	4
	—	—	—	—	100	3.0	-8	60.3	-4	2.7	4
减压三线	45	45	10	—	—	3.5	-12	58.0	-6	>10	6
	—	—	30	70	—	3.5	-10	63.0	-6	8.7	4
	—	—	—	—	100	3.5	-10	62.0	-6	—	4
减压四线	35	45	20	—	—	4.0	-14	52.0	-5	—	9
	—	—	30	70	—	4.0	-10	59.0	-5	10.6	5
	—	—	—	—	100	4.0	-10	62.0	-6	4.1	4
脱沥青油	30	50	20	—	—	5.0	-14	34.0	-5	—	9
	—	—	35	65	—	5.0	-10	39.5	-4	—	6
	—	—	—	—	100	5.0	-5	41.5	-4	—	1

当用酮-苯混合溶剂时,改变这两类溶剂的比例就可以改变混合溶剂的溶解能力及选择性。在一定范围内,酮的比例越高,则溶剂的粘度越低、过滤速度越快、对蜡的溶解度越小、脱蜡温差也越小。但酮含量超过一定限度后,由于溶剂对油的溶解能力降得太低,两者就不能完全互溶,即除了以溶剂为主并含有油的溶液相外,还会分出第二个以油为主并含有溶剂的粘稠液相,过滤时它会粘附在蜡膏上,使蜡的含油量增加,脱蜡油收率急剧下降。图 13-4-7 为大庆原油减压二线馏分在不同溶剂组成下脱蜡的结果,图中脱蜡油收率曲线有一明显的拐点,这就是开始出现第二个液相时丁酮的含量。

图 13-4-8 为大庆原油各减压馏分与丁酮含量不同的溶剂之间的互溶温度。由图可见,随着溶剂中丁酮含量的增大和随着馏分的变重,溶剂对油的溶解度降低,其互溶温度升高。这说明,对于轻质原料可用含酮较多的混合溶剂,而对于重质原料则需用含酮较少、溶解能力较大的混合溶剂。

对于不同原油的不同馏分,其最佳的脱蜡溶剂组成要通过试验确定。一般情况下,丁酮-甲苯混合溶剂中丁酮的含量约在 35~65% 之间。

## 2. 溶剂稀释比及加入方式

溶剂稀释比的大小取决于它能否在过滤温度下充分溶解油,同时使体系的粘度降低,以有利于蜡的结晶和过滤。处理不同原料、不同馏分所需要的溶剂稀释比是不同的。一般来说,馏分轻、含蜡少、脱蜡深度浅时所需的溶剂稀释比小,反之亦然。

若所用的溶剂稀释比过小,那就会使输送和过滤发生困难,脱蜡油收率也会降低。而当溶剂稀释比过大时,则会由于溶入溶剂的蜡过多,导致脱蜡温差的加大,同时还会增加回收溶剂所需的能耗和降低装置处理能力。

润滑油溶剂脱蜡的溶剂稀释比一般范围为(1~4):1,对于粘度大的重质原料要多加些溶

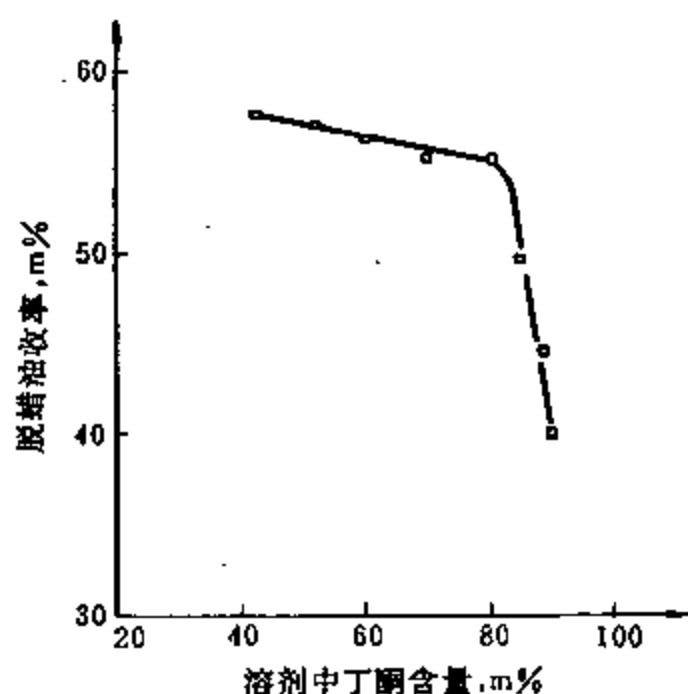


图 13-4-7 溶剂中丁酮含量与脱蜡油收率的关系

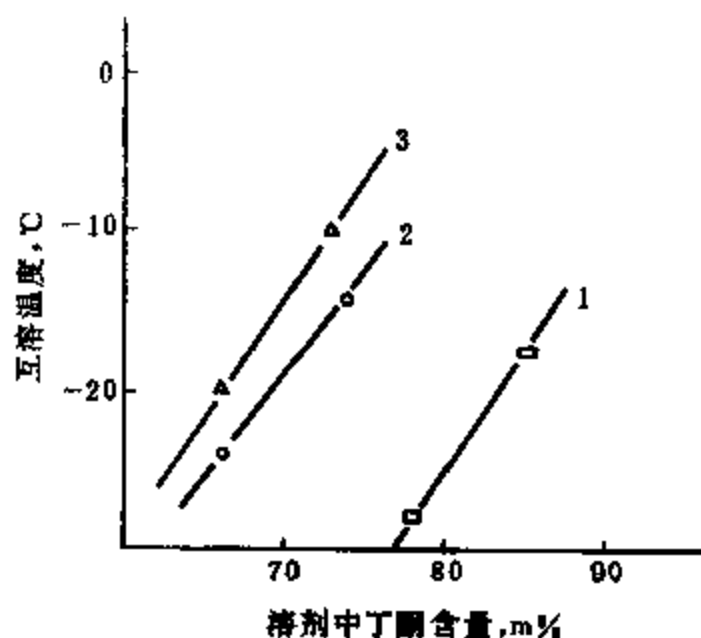


图 13-4-8 互溶温度和溶剂中丁酮含量的关系

1—大庆原油减二线馏分；2—大庆原油减三线馏分；3—大庆原油减四线馏分。

剂，而对粘度小的轻质原料则可少加。当原料中含蜡较多或要求的脱蜡深度较深时，析出的蜡晶体就较多，那就需用较高的稀释比，以降低体系的粘度，利于输送及过滤。

除溶剂加入量外，溶剂加入的方式及条件对脱蜡过程的影响也很大。工业上一般采取多次稀释的方法，第一次稀释溶剂是在原料油冷却到比其倾点低 15~20℃、已有部分蜡晶体析出时加入的（即所谓冷点稀释）。其余各次稀释的溶剂是在进一步冷却、结晶过程中分别加入的。对于重质原料油，则在冷却前即需加入部分溶剂进行预稀释以降低其粘度。采用这种多次稀释的方法，可以随温度的降低使蜡晶体始终保持在较适宜的条件下生成和长大，这样不仅可以提高过滤速度，而且还可以缩小脱蜡温差，提高脱蜡油收率。

稀释溶剂的加入次数视原料而定，一般为 3~4 次。

### 3. 冷却速度

随着体系温度的降低，溶液中的蜡是逐步析出的。先析出的蜡即形成结晶核，随后再通过向晶核的扩散，使晶核逐渐长大。结晶颗粒的长大速度是受一系列因素制约的，其关系可用下式表达

$$V = B \frac{ST}{r\eta\delta} (N' - N)$$

式中  $V$  ——晶体增长速度；

$\delta$  ——扩散平均距离；

$B$  ——常数；

$r$  ——蜡分子的平均半径；

$\eta$  ——介质粘度；

$S$  ——分出固相的表面积；

$T$  ——绝对温度；

$N$  ——在该温度下蜡在介质中的溶解度；

$N'$  ——蜡在介质中的浓度。

其中，分母是与扩散阻力有关项目， $(N' - N)$ 表示过饱和的程度，是扩散的推动力。当冷却速

度过快时,体系的过饱和程度太大,蜡来不及扩散到已形成的晶核上去,而形成许多新的晶核。这样就会导致蜡的晶体过于细小,不利于过滤。尤其是在蜡晶核开始形成时,冷却速度的影响更大,冷却速度要控制得慢一些(1~1.3℃/分)。而当已有相当数量晶核形成后,由于已有足够大的晶体表面,继续析出的蜡可以扩散到晶体表面上使晶体长大,不会再生成太多的晶核,这时适当提高冷却速度(2~5℃/分)并不会影响过滤速度和脱蜡油收率。

表 13-4-11 中的数据说明了冷却速度与过滤速度之间的关系。

表 13-4-11 冷却速度与过滤速度的关系  
(丙酮/苯,35/64;溶剂比,5:1)

冷却速度,℃/分	脱蜡温度,℃	过滤速度,kg/(m <sup>2</sup> ·h)
0.5	-5.5	400
1.0	-6	253
2.0	-5	201
3.0	-6	162

表 13-4-12 所列为大庆原油三个减压馏分脱蜡前后的性质。根据前述各种烃类的有关性质,就不难理解脱蜡后这些性质变化的原因。

表 13-4-12 大庆原油减压馏分脱蜡前后的性质

项 目	350~400℃馏分		400~450℃馏分		450~500℃馏分	
	原馏分	脱蜡油	原馏分	脱蜡油	原馏分	脱蜡油
占原馏分的份额,m%	100.0	56.2	100.0	60.1	100.0	61.5
密度(20℃),g/cm <sup>3</sup>	0.8371	0.8673	0.8562	0.8835	0.8737	0.8990
运动粘度,mm <sup>2</sup> /s						
50℃	6.91	8.75	15.82	26.08	—	63.92
100℃	2.66	3.01	4.65	5.96	8.09	10.92
粘度比( $\eta_{50}/\eta_{100}$ )	2.60	2.91	3.40	4.38	—	5.85
粘度指数	—	94	—	92	—	82
粘重常数	0.779	0.818	0.798	0.827	0.813	0.838
折射率						
$n_D^{20}$	—	1.4833	—	1.4914	—	1.5005
$n_D^{25}$	1.4480	—	1.4578	—	1.4678	—
凝点,℃	31	-10	43	-4	51	-4
平均分子量	305	340	378	390	450	460
结构族组成:						
$C_P\%$	75.0	64.8	72.5	62.6	70.5	62.1
$C_N\%$	15.0	22.3	16.7	24.3	17.3	23.1
$C_A\%$	10.0	12.9	10.8	13.1	12.2	14.8
$R_N$	0.65	0.88	0.94	1.51	1.20	1.81
$R_A$	0.40	0.60	0.51	0.63	0.70	0.84

注:脱蜡温度,-15℃;

溶剂:丙酮/苯/甲苯=35/45/20(v)

## 第五节 炼油厂废水处理

炼油厂在生产中需用大量的水,其用量约为加工原油量的 20~50 倍。虽然大部分的水可以循环使用,但是仍会产生相当量的废水,其数量约为加工原油量的 60~70%。这些废水中含有烃类、含硫化合物、酚类等各种污染物,如不加处理就排出厂外,那必然会严重污染环境,危害居民的生命健康、水体生物的生存以及农作物的生长。为此,要求对工业废水必须加以认真的处理,使之完全符合国家规定的排放标准才允许排放,以保护环境。

炼油厂中各类废水因其来源不同,其污染程度和所含的污染物也有很大差异,大体可分为含油废水、含硫废水和含盐废水等。对于废水受污染的程度,通常可根据其耗氧量的大小来条件性地表示,耗氧量的指标有下列两种:

① 化学耗氧量(Chemical oxygen demand,简称 COD) 它是用重铬酸钾、高锰酸钾或碘酸钾等强氧化剂定量地氧化废水中的有机物,以每立升所需氧的 mg 数来表示。

② 生物需氧量(Biological oxygen demand,简称 BOD) 它是利用生化反应氧化废水中的有机物,也是以每立升所需氧的 mg 数来表示。因为生化反应进行较慢,通常规定以培养五天作为一般衡量水质污染程度的指标,称为五天生物需氧量(BOD<sub>5</sub>)。

表 13-5-1 及 13-5-2 为我国国家标准中污水综合排放标准(GB 8978-88)规定的第一类和第二类污染物最高允许排放浓度。表 13-5-3 为某加工含硫原油炼油厂各类废水水质的典型数据。

表 13-5-1 第一类污染物最高允许排放浓度

污 染 物	最高允许排放浓度,mg/L	污 染 物	最高允许排放浓度,mg/L
总 汞	0.05	总 砷	0.5
烷基汞	不得检出	总 铅	1.0
总 镉	0.1	总 镍	1.0
总 铬	1.5	苯并(a)芘	0.00003
六价铬	0.5		

表 13-5-2 第二类污染物最高允许排放浓度,mg/mL

项 目	一级标准		二级标准		三级标准
	新扩改	现 有	新扩改	现 有	
pH 值	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9
色度(稀释倍数)	50	80	80	100	—
悬浮物	70	100	200	250	400
生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )	30	60	60	80	300
化学耗氧量(COD)	100	150	150	200	500
石油类	10	15	10	20	30
动植物油	20	30	20	40	100
挥发酚	0.5	1.0	0.5	1.0	2.0
氰化物	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0

续表 13-5-2

项 目	一级标准		二级标准		三级标准
	新扩改	现 有	新扩改	现 有	
硫化物	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0
氨 氮	15	25	25	40	—
氰化物	10	15	10	15	20
磷酸盐(以 P 计)	0.5	1.0	1.0	2.0	—
甲 醛	1.0	2.0	2.0	3.0	—
苯胺类	1.0	2.0	2.0	3.0	5.0
硝基苯类	2.0	3.0	3.0	5.0	5.0
阴离子合成洗涤剂(LAS)	5.0	10	10	15	20
铜	0.5	0.5	1.0	1.0	2.0
锌	2.0	2.0	4.0	5.0	5.0
锰	2.0	5.0	2.0	5.0	5.0

表 13-5-3 某炼油厂各种废水系统水质的典型数据

项 目	含油废水	含硫废水(经预处理)	含盐废水	含碱废水
流量, m <sup>3</sup> /h	330	60	30	5
占有率, %	77.65	14.12	7.06	1.17
CN <sup>-</sup> , mg/L	0.49	11.22	3.51	14.27
S <sup>-</sup> , mg/L	1.26	21.14	4.32	42.86
挥发酚, mg/L	8.14	117.14	1.41	242.38
COD, mg/L	543	2329	1257	42169

尚须指出,加工含硫原油炼油厂的含硫废水中的含硫量会高达数千 mg/L,其 COD 也达 5000mg/L 以上,同时还会含有较多的氨、酚类及氰化物。对于此类污染程度严重的废水,不能直接进入污水处理装置,必须经过预处理。常用的含硫废水预处理方法是水蒸气汽提,通过汽提可以除去废水中所含的大部分 H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub> 及 CO<sub>2</sub> 等。

工业废水的处理方法很多,包括各种物理方法、化学方法及生物方法,而且往往要联合使用几种方法才能达到要求。现将在炼油厂中常用的一些废水处理方法分述如下。

### 一、物理处理方法

#### 1. 沉 淀

当废水中悬浮有较多的固体杂质时,就需要设置沉淀池,令这些固体杂质靠重力沉入池底而分出。

#### 2. 隔 油

当废水在隔油池中以不大于 30cm/min 的流速缓慢地流动时,其中直径较大的污油珠会因密度差而不断浮升到水面,形成油层而被刮去。但用此法只能除去直径约在 0.1mm 以上的油珠,并不能除去乳化油及溶解油。一般情况下,经过隔油可将废水中的含油量降至 40~



150mg/L。

### 3. 聚结过滤

聚结过滤是利用亲油性的滤料(活性炭或粒状树脂)的表面吸附分散在废水中的油珠和悬浮物具有较强的物理吸附能力的特性,使油珠等在滤料上聚结。而当用气、水混合流反冲洗时,即可将吸附物脱落带出,继而循环进行操作。

## 二、物理-化学处理方法

### 1. 凝聚法

废水中的乳化油和以胶体分散的微粒是不能单纯靠物理方法来分离的。因为,这些胶体微粒的表面都带有同性的电荷,彼此之间存在着排斥力,所以不能相互靠近以结成较大的微粒。同时,许多水分子被吸引在胶体微粒的周围形成水化膜,这也阻止胶体微粒与带相反电荷的离子中和,妨碍微粒之间相互靠近并凝聚。

为使此类胶体分散体系的稳定性下降,常需加入凝聚剂,凝聚剂有无机的和有机的两大类。

常用的无机凝聚剂大多是铝盐和铁盐,如硫酸铝、碱式氯化铝、硫酸亚铁、硫酸铁、三氯化铁等。此类无机凝聚剂加入水中会离解出多价的离子,能与废水中带相反电荷的胶体微粒互相吸引,中和其电荷,使胶体微粒有可能相互聚结。与此同时,这些盐类所形成的  $Al(OH)_3$  或  $Fe(OH)_3$  等絮状物,还可吸附并裹挟部分乳化油。在使用无机凝聚剂时,还需要注意调整废水的 pH 值,以期改善其效果。

有机凝聚剂大多是阳离子型、阴离子型或非离子型的高分子聚合物,用得较多的是聚丙烯酰胺类的。由于此类高聚物的分子链很长,且带有支链,它们可以同时链上吸附若干个胶体微粒,对微粒的凝聚起架桥的作用。

无论是无机凝聚剂还是有机凝聚剂,它们的加量均需适当,如加量太多会适得其反。有时,将无机凝聚剂与有机凝聚剂结合起来使用会取得更好的效果。

### 2. 浮选法

在炼油厂中常用加压溶气浮选来处理废水中的乳化油等污染物,此法的效果较好,经过一级或二级浮选可将废水中的含油量降至 10~20mg/L 以下。

此方法的过程是:在加压至 0.3~0.5MPa 情况下,将空气溶解在废水中达到饱和状态,然后突然降至常压,这时溶入水中的空气就成了过饱和状态,以极微细的气泡释放出来,在气泡的上升过程中由于表面张力的缘故,可使废水中的乳化油等粘附于气泡的周围而一起浮至水面。

以直径为 1.5 $\mu$ m 的油珠为例,它在水中上浮的速度是很慢的,一般只有 1 $\mu$ m/s 左右,而气泡的上升速度则可达 1mm/s 左右,要快一千倍之多。此法的效果还与气泡的分散度有关。在同一条件下,气泡的分散度越大,单位体积气体的总表面积就越大,气泡与乳化油等碰撞的机会也越多,这样浮选的效果也就越显著。因而,近年来开发了超微细气泡的发生装置,可以进一步提高浮选的效果。

有时,也可将凝聚法与浮选法结合起来,既加入凝聚剂又进行加压溶气浮选,气泡可将絮凝物连同乳化油一起带至水面形成浮渣,再刮走。

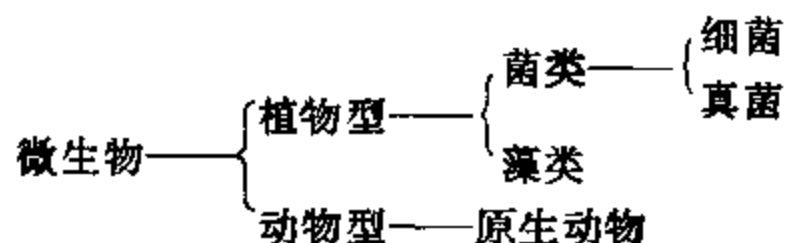
## 三、生物化学处理方法

废水的生物化学处理法(简称生化法),是利用自然界大量存在的各种微生物来分解废水

中的有机物和某些无机毒物,通过生化过程使之转化,从而使废水得以净化。

生化处理的基础是微生物的作用。微生物可分为需氧的和厌氧的(或称好气的和厌气的)两大类。需氧生物处理是在有氧的条件下,利用需氧微生物的作用来处理污水;厌氧生物处理则是在无氧的条件下,利用厌氧微生物来处理。在炼油厂中采用的是需氧生物处理,也就是生物氧化过程。

微生物是一些极小的生物,多数是单细胞的,也有多细胞的。生物处理中常见的微生物可作如下分类:

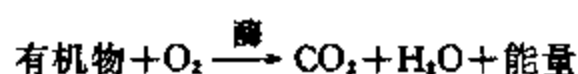


按在生物处理中所起的作用来看,其中细菌的数量最多,氧化分解的能力也最强,因而最为重要。

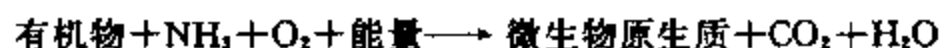
微生物与废水中有机物作用所发生的一切变化,都要在酶(Enzym)的参与下才能进行。酶是生物体内产生的一种生物催化剂,蛋白质是酶的基本成分。在细胞里面起催化作用的酶称为内酶,透出细胞外而起催化作用的称为外酶。

微生物具有很强的吸附能力,能迅速吸附废水中的大部分有机物。被吸附的分子量较小、能溶于水的有机物会透过细胞壁进入细菌体内,在内酶的作用下完成氧化、合成等生化反应。而分子量较大的不溶于水的有机物,则在细菌分泌的外酶的作用下转化成分子量较小、能溶于水的物质,再渗入细胞内在内酶的作用下进行氧化和合成。

当废水中所含有机物比较充足时,微生物通过氧化部分有机物而获得其生命活动的能量,即:



而另一部分有机物会合成为新的微生物原生质(细胞质),即:



这样,便把有机物转化为不溶于水的可分离的生物体。

在炼油厂中最常用的生化处理方法是活性污泥法,也有用生物过滤法的。

### 1. 活性污泥法

如往粪便污水中不断通入空气(即曝气),使水中有足够的溶解氧,为需氧微生物创造良好的生长条件,经过2~4周就会产生出富有大量微生物的褐色絮状的活性污泥。活性污泥中含有的微生物以细菌为主,原生动物次之,它具有很强的吸附和与有机物作用的能力。活性污泥在使用前还需用所处理的废水进行驯化,以使其中能适应此废水的微生物得以繁殖,而不适应者均被淘汰。

用活性污泥处理废水是在曝气池中进行的。将空气不断通入曝气池(有时还用搅拌机以加强混合),废水从底部进入曝气池与活性污泥及空气充分接触进行生化反应,处理后的废水经澄清后从上部导出。在处理过程中活性污泥的数量是逐渐增多的,经过一段时间后可以部分排出。

生化过程与单纯的化学反应不同,一旦失去平衡,需要相当长的时间才能恢复。因此在操

作上要避免大的波动,才能使处理效果稳定。

活性污泥处理法的影响因素主要有下列一些:

(1)水温 温度适宜可以加速微生物的生长繁殖,一般需氧生物处理要求水温在 20~40℃ 之间。如温度过低,微生物的代谢作用减弱,活动受到抑制;如温度过高,微生物细胞原生质胶体会凝固,使酶作用停止,造成微生物死亡。

(2)pH 值 对于需氧生物处理,pH 值一般应保持在 6~9 的范围内。在运行过程中,pH 值不能突然变动太大,以防微生物生长繁殖受到抑制或死亡,影响处理效果。

(3)进水中有机物浓度 废水的 BOD<sub>5</sub> 值不宜超过 500~1000mg/L,如进水中有机物浓度太高会因缺氧而影响生化作用,同时也会使出水中有机物浓度过高,达不到排放要求。但是进水中有机物浓度也不能过低,否则也会影响微生物的生长繁殖。一般,进水的 BOD<sub>5</sub> 不宜低于 100mg/L。

(4)溶解氧 需氧生物处理过程需要有足够的氧气,一般认为在曝气区内的溶解氧浓度维持在 2~4mg/L 即已够用。

(5)活性污泥浓度 活性污泥浓度一般以控制在 2~4mg/L 为宜。

如条件适当,通过一级或二级活性污泥生化处理,可将废水的 BOD<sub>5</sub> 降低 90~95%,使水质得以显著改善。

## 2. 生物过滤法

当废水通过滤料(碎石、瓷环或塑料制品)时,在滤料表面逐渐形成一层粘膜,粘膜中生长着各种微生物。这种粘膜称为生物膜,它主要由真菌组成,同时还有细菌、藻类和原生动物。生物膜的表面积很大,当滤料空隙有足够的氧气存在时,废水中的有机物就会被生物氧化。在水的冲刷下,老的生物膜不断剥落,新的生物膜继续成长,这样不断更新。进行生物过滤的设备形式很多,有生物滤池、生物滤塔、生物转盘等,在炼油厂中常选用生物滤塔。

尚须指出,生物过滤法与活性污泥法可以串联起来使用,废水先经过生物滤塔再进入活性污泥的曝气池,两者结合起来可以确保出水的水质达到要求。

上述各种方法,可以根据废水的性质及其处理的难易程度来选用,并组合成最佳的处理流程。炼油厂废水处理一般均需经过隔油、溶气气浮(或聚结过滤)和生物氧化这三个步骤。用这种流程处理炼油厂废水一般能取得较好效果,表 13-5-4 即是一个例子。有时还可根据需要增加活性炭吸附深度处理,将残留的溶解于水中难于生物降解的有机物和微量无机污染物吸附到活性炭上,使净化废水达到接近地面水的水质。

表 13-5-4 用隔油-溶气气浮-生化曝气流程  
处理炼油厂废水的典型数据

项 目	pH 值	含 量, mg/L				
		COD	油	S <sup>-</sup>	挥发酚	CN <sup>-</sup>
炼油厂废水	7.8	7200	175	17	46	1.8
隔油池出水	7.6	1179	88	11	46	1.8
二级浮选出水	7.6	403	33	3.8	34	0.8
二级曝气出水	7.5	92	6.6	0.035	0.062	0.19

## 主要参考文献

1. 侯祥麟主编, 中国炼油技术, 中国石化出版社, 1991.
2. 林世雄主编, 石炼制工程(第二版), 石油工业出版社, 1988.
3. 张鸿仁编著, 油田原油脱水, 石油工业出版社, 1990.
4. 施亚钧等编, 气体脱硫, 上海科学技术出版社, 1986.
5. 刘淑著编, 石油非烃化学, 石油大学出版社, 1988.
6. 王兆熊、郭崇涛、张 瑛、曹履通, 化工环境保护和三废治理技术, 化学工业出版社, 1984.
7. 郑 浩, 炼油设计, 19(3). 1(1989).
8. 门存贵等, 石油炼制, (1), 29(1992).
9. 郑梧泉等, 石油炼制, (4), 25(1984).
10. 石油七厂研究所, 石油炼制, (5), 7(1980).
11. 石油化工科学研究院, 石油炼制, (8), 18(1989).
12. Meyers, R. A. , Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw-Hill Inc. , 1986.
13. Проскуряков, В. А. , Дробкин, А. Е. , Химия Нефти и Газа, 2-изд. , Ленинград, 《Химия》, 1989.

## 第十四章 用石油及天然气制取石油化学品

石油化学工业作为一个新兴的工业部门,是 20 世纪 20 年代随石油炼制工业的发展而形成的。至 60 年代,石油化学工业高速发展,使有机化学品的生产从传统的以煤及农林产品为原料,转移到以石油及天然气为原料的路线上来。目前,石油化学工业已在国民经济中占有极重要的地位,在发达国家中石油化工产品的产值约占全部化工产品的 45%,而有机化工产品则几乎 90% 来自石油及天然气。

石油化工的原料主要是石油经过高温裂解、催化重整等过程得到的烯烃(乙烯、丙烯、丁二烯等)和芳烃(苯、甲苯、二甲苯等),以及天然气中的甲烷等。石油化学工业的产品多达数千种,其应用范围极为广泛,包括一系列中间体、塑料、合成纤维、合成橡胶、合成洗涤剂、溶剂、涂料、化肥、农药、染料、医药等与国计民生密切相关的重要产品。

本章仅对用石油及天然气直接制取石油化学品的有代表性过程的化学原理,作一简要介绍。而关于塑料、合成纤维、合成橡胶等属于高分子化学领域的内容,此处已无力涉及。

### 第一节 以甲烷为原料合成的产品

甲烷是天然气和炼油厂干气中的主要成分,它除了可以作为燃料外,还是生产一系列化工产品的重要原料。

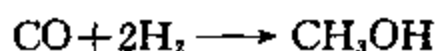
#### 一、合成气

所谓合成气是由  $H_2$  和  $CO$  按一定比例组成的、供化学合成用的一种原料气。以甲烷为原料的合成,一般需先借助水蒸气转化法把它转化为合成气。烃类水蒸气转化法已在第十一章第四节中介绍,此处不再赘述。

合成气的最主要用途是合成氨和尿素,其次是合成甲醇,此外,还可以用费托法(Fischer-Tropsch process)合成汽油。

#### 二、甲 醇

以合成气为原料,经下列反应可制得甲醇。

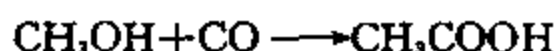


此反应放热,其热效应为  $-128\text{kJ/mol}$ 。这个过程反应压力为  $5\sim 10\text{MPa}$ ,反应温度为  $250\sim 350^\circ\text{C}$ ,所用的催化剂一般为  $\text{Cu-Zn-Al}$  型的。

甲醇可用作车用燃料,又用来合成 MTBE,它还是重要的石油化工原料。如从甲醇出发可用空气氧化法制取甲醛,反应在常压下进行,当用银催化剂时,反应温度较高( $600\sim 720^\circ\text{C}$ ),而用铁钼催化剂时反应温度则较低( $300\sim 450^\circ\text{C}$ )。甲醛主要用于生产酚醛树脂和脲醛树脂,也

可用来制取聚甲醛工程塑料。

甲醇的另一用途是用羰基合成法制取醋酸。

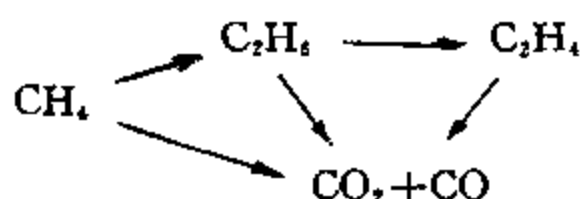


此反应在低压下进行,反应温度为  $150\sim 200^\circ\text{C}$ ,所用的催化剂是以碘化物为助催化剂的铑络合物。

甲醇还可与氨在  $350\sim 450^\circ\text{C}$ 、 $1.4\text{MPa}$  条件下以活性氧化铝为催化剂发生反应,生成一甲胺、二甲胺和三甲胺的混合物。从甲醇出发也还可以 ZSM-5 择形沸石分子筛为催化剂合成汽油。

### 三、甲烷氧化偶联制乙烯

如前所述,目前世界各国主要是用轻油裂解的方法制取乙烯的,其发展受到轻油资源的限制。鉴于天然气资源较原油更为丰富,近年来研究开发了用氧化偶联方法从甲烷合成乙烯的新工艺,其反应网络可表示为:



此反应在  $700\sim 800^\circ\text{C}$  高温下进行,所用的催化剂有三类:(1)有两个或两个以上氧化态的金属氧化物,如 Sn、Sb、Pb、Bi、Tl、Cd、Mn 等;(2)碱金属或碱土金属的氧化物,如 Li、Ca、Mg、Sr、Ba 等;(3)稀土金属的氧化物。其中活性最高的催化剂,单程乙烯收率已达  $26\sim 28\%$ ,如加上乙烷则可达  $33\%$ ,这与轻油裂解制乙烯的收率已较接近。与轻油裂解制乙烯的方法相比,此法的原料成本低,反应温度也较低,产品分离也较简单,所以是一个很有前途的方法。

此外,甲烷还可以与氯反应生成一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷,可与硫生成  $\text{CS}_2$ ,还可经氮氧化得到 HCN 等。

上述这一类以含一个碳的物质(甲烷、合成气、甲醇等)为原料进行合成的化学和工艺,总称为碳一化学,这是一个方兴未艾的领域。

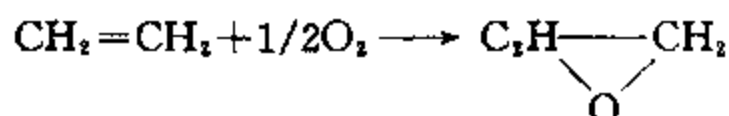
## 第二节 以低分子烯烃为原料合成的产品

### 一、以乙烯为原料的合成

乙烯是最重要的烯烃原料,其衍生物占全部石油化工产品的  $30\%$ 。据统计,乙烯的利用情况是:低密度聚乙烯约  $30\%$ ,高密度聚乙烯约  $20\%$ ,环氧乙烷约  $15\%$ ,氯乙烯约  $15\%$ ,苯乙烯约  $10\%$ ,其余为乙醇、醋酸乙烯、 $\alpha$ -烯烃、乙丙橡胶等。可见,大部分的乙烯用于生产塑料。

#### 1. 环氧乙烷

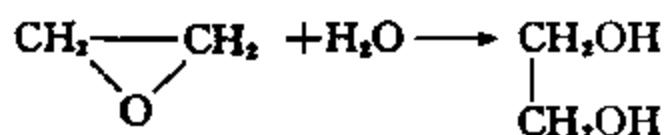
环氧乙烷是乙烯与氧气在银催化剂作用下制得的



此反应放热,其热效应为  $-147\text{kJ/mol}$ 。反应温度为  $200\sim 300^\circ\text{C}$ ,压力为  $1\sim 3\text{MPa}$ 。所用的银催化剂中含银  $8\sim 20\%$ ,助催化剂是碱金属或碱土金属,对环氧乙烷的反应选择性已可达

80~90%。

环氧乙烷的主要用途是水合制取乙二醇：



此反应在 150~200℃、2~2.5MPa 下进行，催化剂为硫酸，产率可达 90%。乙二醇是生产聚酯类高分子材料必不可少的原料，所得二乙二醇醚和三乙二醇醚等副产物也是有用的产品，可用作芳烃抽提的溶剂等。

## 2. 氯乙烯

氯乙烯是生产聚氯乙烯树脂的单体。目前工业上生产氯乙烯的方法是氧氯化法，此过程涉及下列三个反应：

### (1) 乙烯直接氯化

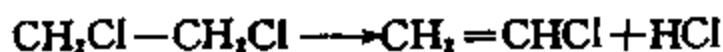
乙烯在气相或液相进行氯化反应生成二氯乙烷，其反应为



反应是放热的，其热效应为 -201kJ/mol。反应温度为 40~90℃，催化剂是 FeCl<sub>3</sub>。

### (2) 二氯乙烷裂解

二氯乙烷在 470~540℃ 高温下可裂解生成氯乙烯和氯化氢：



反应的单程转化率为 50~60%，选择性达 95%。

### (3) 氧氯化反应

为了充分利用二氯乙烷裂解产生的 HCl，在另一个以铜为催化剂的反应器中，使乙烯与 HCl 进行氧氯化反应



其反应温度为 230~290℃。

通过上述一系列反应，以乙烯计的氯乙烯收率可达 90%。

## 3. 乙醇

乙醇是重要的工业溶剂，也是重要的化工原料。用粮食发酵曾是长期采用的制取乙醇的方法，现已为乙烯直接水合法所取代，其反应为：



工业上采用载于硅藻土上的磷酸为催化剂，反应温度为 300℃ 左右，压力约为 7MPa。乙烯的单程转化率虽只有 4~5%，但乙醇的选择性可达 95%。

## 4. 醋酸

醋酸除可用上述甲醇羰基化法合成外，还可以用乙烯为原料通过乙醛制取。这个方法的第一步是将乙烯氧化为乙醛，其反应为：



采用的催化剂是氯化钼和氯化铜的盐酸水溶液，反应温度为 120~130℃，压力为 0.4 MPa。第二步则是以醋酸锰、醋酸钴或醋酸铜为催化剂从乙醛液相氧化制醋酸：



反应温度为 50~80℃，压力为 0.6~1.0MPa。

## 5. 醋酸乙烯酯

醋酸乙烯酯主要是以乙烯和醋酸为原料经气相催化氧化制得的,其反应为



催化剂为载于硅胶上的贵金属 Pd—Au(或 Pt),反应温度为 100~200℃,压力为 0.5~1.0MPa,乙烯的单程转化率为 10~15%。

醋酸乙烯酯主要用于生产聚醋酸乙烯酯及与其它烯烃的共聚物。聚醋酸乙烯酯进一步醇解成为聚乙烯醇,用于制造聚乙烯醇缩甲醛纤维(即维纶)以及粘结剂。醋酸乙烯酯与乙烯共聚可得乙烯-醋酸乙烯酯树脂(Ethylene-vinylacetate,简称 EVA),此类共聚物发展很快,已形成一系列产品,如粘结剂、油品降凝剂等。

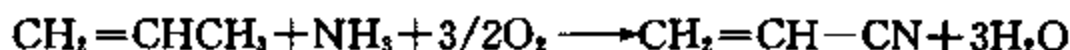
此外,乙烯尚可与 CO 和 H<sub>2</sub> 用羰基合成法制取丙醛。关于乙烯与苯经烷基化生成乙苯的过程将在芳烃利用部分述及。

## 二、以丙烯为原料的合成

丙烯是石油化学工业中在数量上仅次于乙烯的重要基本原料。据统计,以丙烯为原料生产的产品中聚丙烯约占 30%,丙烯腈约占 15%,环氧丙烷、异丙醇、异丙苯、丁醛均约占 10%。

### 1. 丙烯腈

丙烯腈主要是用丙烯氨氧化法制得,其反应为:



此反应强烈放热,其热效应为 -515kJ/mol,所用的催化剂为 P—Mo—Bi—Fe 系多元金属氧化物,反应压力为 0.1~0.3MPa,温度为 400~500℃。从一吨丙烯可得到约 0.75 吨丙烯腈,此外尚有乙腈、氢氰酸、丙烯醛等副产物。此过程的许多产物是有毒甚至剧毒的,因此须特别注意人体安全及环境保护。

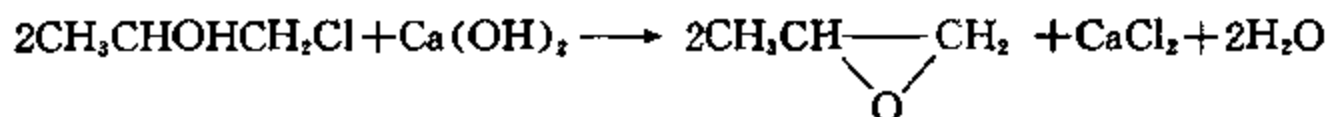
丙烯腈主要用于生产聚丙烯腈纤维(即腈纶)、ABS 树脂(即丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚树脂)和丁腈橡胶。丙烯腈还可经水合制得丙烯酰胺,它主要用于制造水溶性聚合物——聚丙烯酰胺。聚丙烯酰胺在石油工业中应用很广,它可以用作泥浆处理剂、防垢剂、水的增稠剂等。

### 2. 环氧丙烷

目前生产环氧丙烷的方法主要是氯醇法,此外尚有丙烯与异丁烷(或乙苯)液相共氧化法(Halcon 法)。氯醇法生产过程分为两步:第一步是丙烯与次氯酸反应生成氯丙醇,



反应在常压下进行,温度为 35~50℃;第二步是氯丙醇与含 10~15%Ca(OH)<sub>2</sub> 的石灰乳进行反应,得到环氧丙烷。

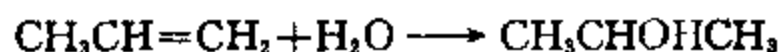


氯醇法工艺简单,产率较高,但耗氯量大,废水处理投资大。

环氧丙烷的最大用途是制取聚多元醇(聚酯),进而制聚氨酯泡沫塑料;也用于制取非离子型表面活性剂等。环氧丙烷水解所得的丙二醇也是重要的化工产品。

### 3. 异丙醇、丙酮

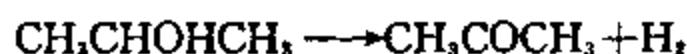
丙烯制异丙醇原先是用硫酸酯化-水解法,现已被直接水合法取代:



所用的催化剂有钨化合物、磷酸和离子交换树脂等,较多使用的是有载体的磷酸催化剂,反应温度为 170~270℃,压力为 2~6MPa,丙烯约有 97%可转化为异丙醇。异丙醇除作为溶



剂外,其主要用途是脱氢制丙酮。



其反应温度为 300~500℃,压力为 0.2~0.4MPa,催化剂为氧化锌或金属铜,以异丙醇计丙酮的收率为 90%。丙酮是一种用途广泛的溶剂,同时也能用于生产甲基丙烯酸甲酯、甲基异丁基酮、双酚 A 等。

#### 4. 正丁醇和 2-乙基己醇

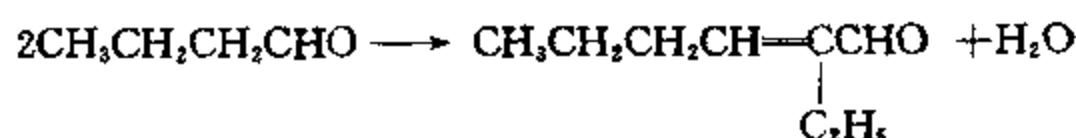
从丙烯制取丁醇过程的第一步是经羰基合成得到丁醛,其反应为



当用四羰基氢钴 $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ 为催化剂时,其反应压力为 20~30MPa,温度为 130~180℃,这就是所谓的高压法。产物中正丁醛与异丁醛之比为 3~4。

所得正丁醛可在镍或铜催化剂作用下催化加氢转化为正丁醇,其反应压力为 3~5MPa,温度为 130~160℃。

同时,正丁醛还可缩合脱水得到 2-乙基己烯醛。



它又可进一步加氢为 2-乙基己醇。

在工业上往往把用羰基合成法联产正丁醇和 2-乙基己醇的装置,简称为丁辛醇装置。

近年来,丙烯低压羰基合成过程发展很快。在用铑络合物为催化剂条件下,反应压力可降至 2.0MPa 左右,温度为 100~120℃。产物中正丁醛与异丁醛之比也可提高到 10 左右。

正丁醇是一种溶剂,又是制取邻苯二甲酸二丁酯增塑剂的原料,2-乙基己醇是油漆、涂料等的溶剂。

### 三、以丁烯和丁二烯为原料的合成

前已述及,炼厂气中的丁烯可与异丁烷经烷基化反应合成车用汽油的高辛烷值组分——烷基化油,而异丁烯则可与甲醇反应生成甲基叔丁基醚(MTBE)。除此以外,丁烯还可合成其它产品。

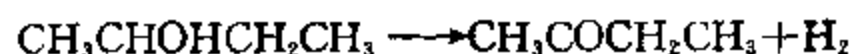
#### 1. 正丁烯

从正丁烯可以合成润滑油脱蜡所需的溶剂——甲基乙基酮(MEK)。具体方法有两种,一种是液相氧化法,其反应为



反应温度为 90~120℃,压力为 1.0~2.0MPa,催化剂是氯化钼-氯化铜溶液,甲基乙基酮的收率可达 88%。

此外,还可用仲丁醇脱氢制得,即先将正丁烯用硫酸酯化法制得仲丁醇,然后再进行脱氢反应:



液相脱氢的催化剂是雷尼镍或亚铬酸铜,温度为 150℃;气相脱氢的催化剂则为锌铜合金或氧化锌,温度为 400~500℃。

正丁烯还可以用钒、磷的氧化物为催化剂催化氧化制取顺丁烯二酸酐,反应温度为 350~450℃。顺丁烯二酸酐的用途是生产不饱和聚酯、增塑剂等。

## 2. 异丁烯

异丁烯除可作为合成 MTBE 的原料外,还可聚合生产润滑油的粘度添加剂——聚异丁烯,也可与异戊二烯共聚生产丁基橡胶。异丁烯与甲酚在 60~70℃ 下,以硫酸为催化剂进行烷基化,可得到最常用的抗氧化剂——2,6-二叔丁基对甲酚。

异丁烯经氧化可得甲基丙烯酸,经水合可制得异丁醇。

## 3. 丁二烯

1,3-丁二烯是合成橡胶的最重要的单体,主要用于合成丁苯橡胶、顺丁橡胶和丁腈橡胶。

丁二烯主要是从高温裂解气的 C<sub>4</sub> 馏分中,用萃取精馏法分离而得的,常用的溶剂有二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和乙腈等。此外,丁二烯还可由丁烯氧化脱氢等方法制取。

丁二烯经高温氯化及脱氯化氢可得氯丁二烯,它是生产耐油氯丁橡胶的原料。

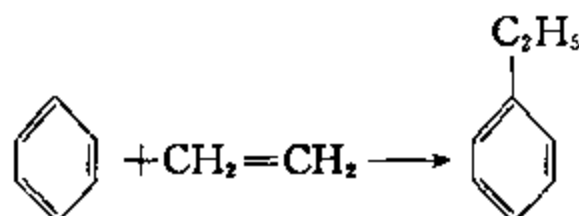
# 第三节 以芳香烃为原料合成的产品

## 一、以苯为原料的合成

苯是用途最广泛的芳烃,它主要来自催化重整产物和裂解汽油。据统计,苯的用途中 50% 是制取乙苯,15% 是酚,15% 是环己烷,其他尚可转化为硝基苯、顺丁烯二酸酐等。

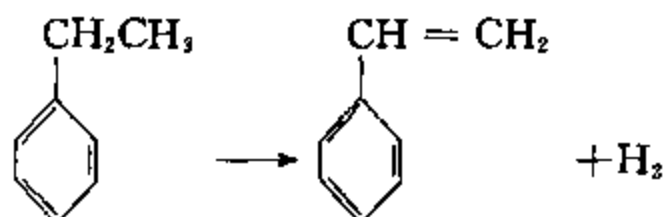
### 1. 乙 苯

乙苯虽也可以从催化重整产物中得到,但数量较少,不能满足需要。现在工业上约有 90% 的乙苯是通过苯与乙烯的烷基化生产的,其反应为



所用催化剂原先是三氯化铝,近年来采用 ZSM-5 分子筛催化剂,其反应温度为 440~460℃,压力为 1.4~2.8MPa,乙苯收率可高达 98%。为了能充分利用炼厂干气中的低浓度乙烯,近年来开发了一种以 BF<sub>3</sub> 活化的 γ-或 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,它可在 290℃、0.6~1.2MPa 条件下,将原料中浓度低达 10% 的乙烯转化成乙苯。

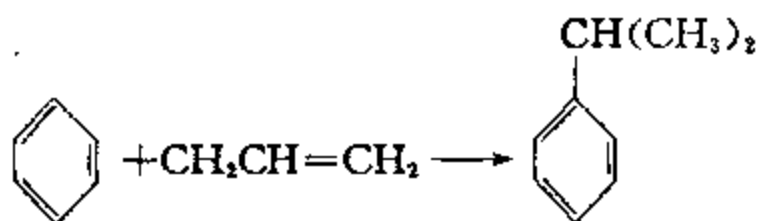
乙苯主要用途是脱氢制苯乙烯,为合成聚苯乙烯树脂和丁苯橡胶提供原料。



所用的催化剂为一种以钾、铬为助催化剂的铁系催化剂,反应温度为 600~700℃,单程乙苯转化率约为 60%,苯乙烯的选择性约为 95%。

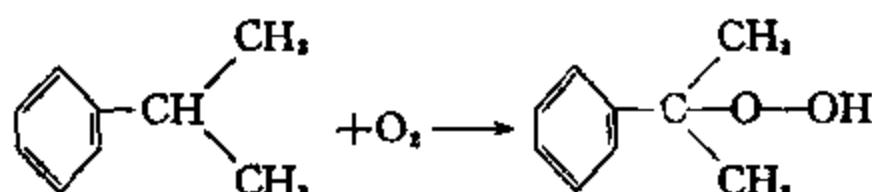
### 2. 异丙苯

丙烯与苯可烷基化生成异丙苯,其反应为



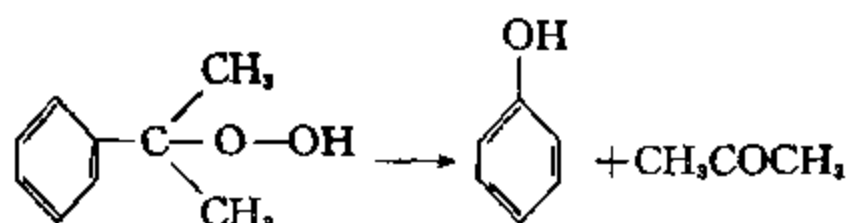
以载于氧化铝、氧化硅或硅藻土上的磷酸为催化剂,反应温度为 200~250℃,压力为 1.5~4.0 MPa。

异丙苯绝大部分用于通过氧化法制苯酚、丙酮,这是生产苯酚的主要方法,约占世界苯酚生产能力的 90%。从异丙苯制苯酚、丙酮的工艺是分两步进行的。第一步是异丙苯在 80~130℃,0.4~0.6MPa 下用空气氧化生成过氧化氢异丙苯。



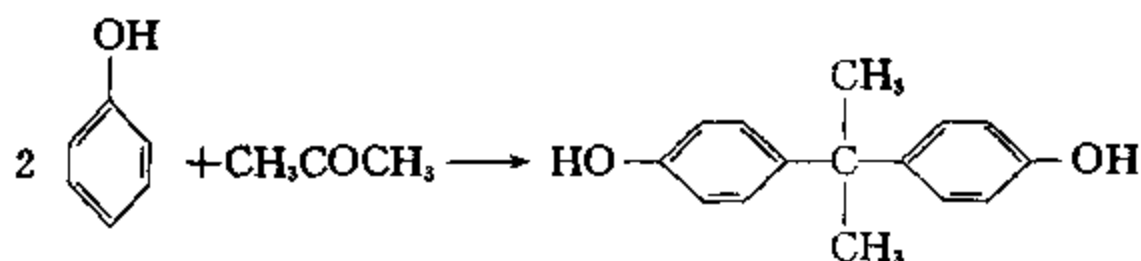
此过程的温度必须严格控制,否则反应会过于剧烈,甚至导致爆炸。过氧化物浓度一般应控制在 25m% 左右。在生产中,还须加入少量氢氧化钠(或碳酸钠)作为过氧化物分解的抑制剂。

第二步是过氧化氢异丙苯的分解,其反应为



此反应也是放热的,必须将热量取走,把温度控制在 60~80℃。所用的催化剂是浓度为 5~25% 的稀硫酸。

苯酚有一半用于生产酚醛树脂,约有 20% 通过下列反应以氯化氢为催化剂生产双酚 A,即 2,2'-双对羟基丙烷。

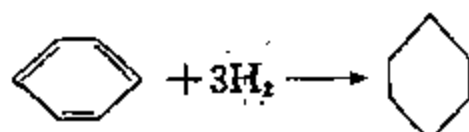


双酚 A 是生产环氧树脂和聚碳酸酯的原料。

从苯酚可制得烷基酚和水杨酸,这二者的钙盐和钡盐是内燃机润滑油的清净分散剂。此外,从苯酚还可得到苯胺和己内酰胺等。

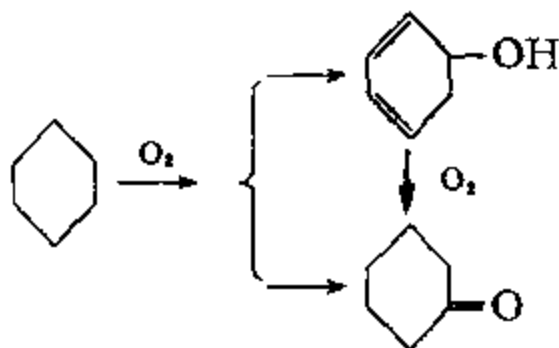
### 3. 环己烷

环己烷是生产己二酸、己内酰胺的原料,迄今,80~85% 的环己烷是由苯加氢制取:



此过程可用液相法或气相法进行,苯液相加氢法所用的催化剂是骨架镍,反应温度 160~225℃,压力约为 3.0MPa;气相加氢法则用载于氧化铝上的铂为催化剂,其反应温度为 200~300℃,压力也是 3.0MPa 左右。

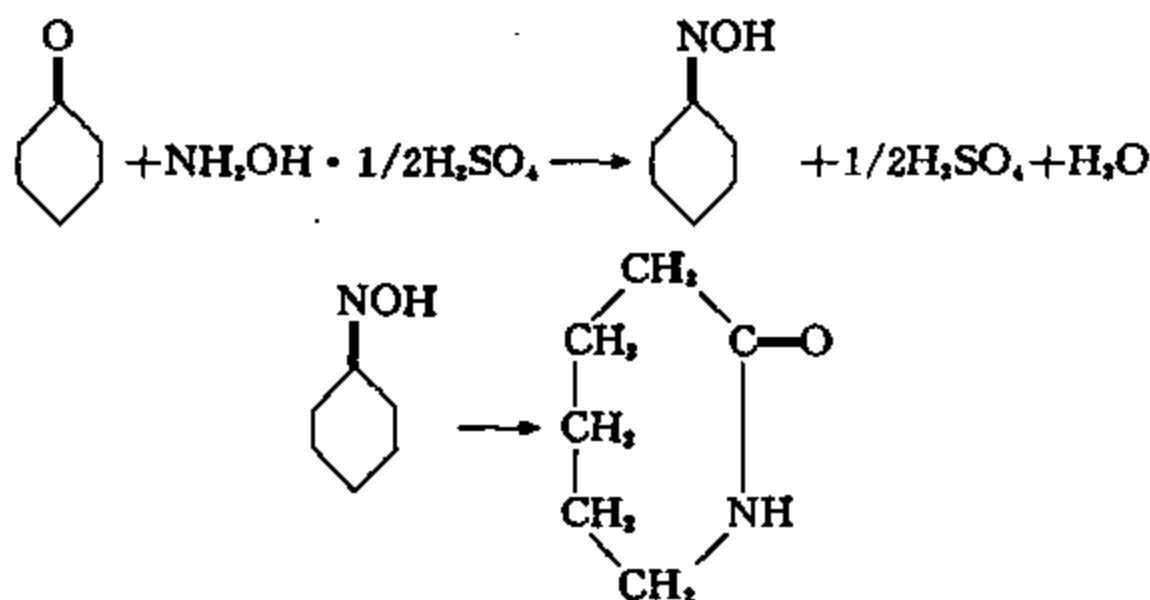
环己烷可氧化为环己醇和环己酮的混合物,其反应为:



所用的催化剂有钴盐(环烷酸钴、油酸钴)和硼酸,其中前者应用较广泛。当用钴盐为催化剂时,反应温度为 140~160℃,压力为 1.0~2.0MPa,单程转化率为 4~6%。

环己醇和环己酮的混合物可用浓度为 50~60%的硝酸氧化为己二酸,所用催化剂为铜-钒系的,反应温度为 60~80℃,压力为 0.1~0.4MPa,收率为 92~96%。己二酸经氨化脱水可得到己二胺。

环己酮经羟胺肟化可生成环己酮肟,进一步在发烟硫酸中可转位为己内酰胺,其反应为:

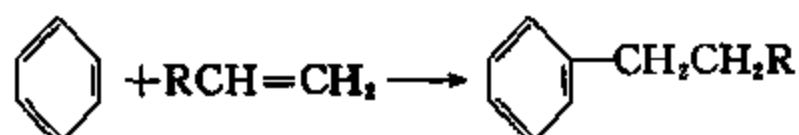


己二酸、己二胺、己内酰胺都是生产聚酰胺类合成纤维(尼龙)的原料。

#### 4. 直链烷基苯

直链烷基苯是指带有碳原子数为 10~14 的正构烷基侧链的单烷基苯,它主要用于制取可以生物降解的烷基苯磺酸盐表面活性剂,所以又称洗涤剂烷基苯。

直链烷基苯可由  $\alpha$ -烯烃与苯进行烷基化反应制得,



此反应用 HF 为催化剂,反应温度为 30~40℃、压力为 0.6~0.8MPa,一般收率多在 90% 左右。

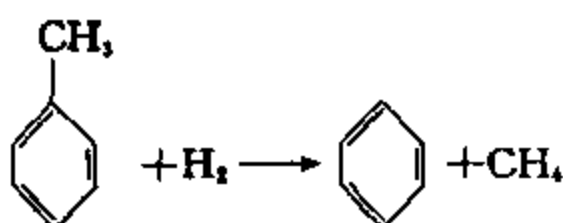
所需的直链烯烃可用烷烃脱氢、石蜡裂解或氯代烷烃脱氯化氢等方法得到,其中以烷烃脱氢法发展最快。工业上是从煤油中用分子筛脱蜡法得到正构烷烃,然后用载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的铂或钨为催化剂,在 450~480℃,0.2MPa 条件下进行脱氢,其单程转化率为 9.5~10%,对  $\alpha$ -烯烃的选择性约为 90%。

## 二、以甲苯为原料的合成

甲苯本身作为化学合成原料的用途是很有限的,目前其大部分通过脱烷基和歧化反应转化为更需要的苯和二甲苯。

### 1. 甲苯脱烷基

甲苯可以催化脱烷基也可热脱烷基,其中以催化脱烷基更为有利。在氢压下催化脱烷基的反应如下:



反应温度为 500~650℃, 压力为 3.0~7.0MPa, 用载于氧化铝上的铬、钴或钼系催化剂。

## 2. 甲苯歧化及烷基转移

甲苯歧化或与三甲苯烷基转移可生成苯及二甲苯。所用的催化剂为丝光沸石或 ZSM-5, 反应温度为 350~530℃, 压力约为 3.0MPa。

## 三、以二甲苯为原料的合成

催化重整产物中 C<sub>8</sub> 芳烃(二甲苯及乙苯)的产率大于苯和甲苯的合计产率, 其中约含间二甲苯 40%, 而邻二甲苯、对二甲苯和乙苯的含量都在 20% 左右。这四种 C<sub>8</sub> 芳烃中最有用的是邻二甲苯和对二甲苯。

用精馏的方法可以分出其中沸点最低的乙苯和沸点最高的邻二甲苯。但对二甲苯和间二甲苯两者沸点只相差 0.75℃(见表 14-3-1), 显然已不能用精馏法加以分离。从表 14-3-1 可见, 对二甲苯和间二甲苯的熔点相差很大, 因此目前广泛采用低温结晶法进行分离。此外, 近年来还开发了以 K、Ba 交换的 Na-Y 型分子筛为吸附剂的模拟移动床吸附分离法, 其发展很快。

表 14-3-1 C<sub>8</sub> 芳烃的沸点和熔点

C <sub>8</sub> 芳烃	沸 点, °C	熔 点, °C
邻二甲苯	144.41	-25.18
间二甲苯	139.10	-47.87
对二甲苯	138.35	13.26
乙 苯	136.19	-94.98

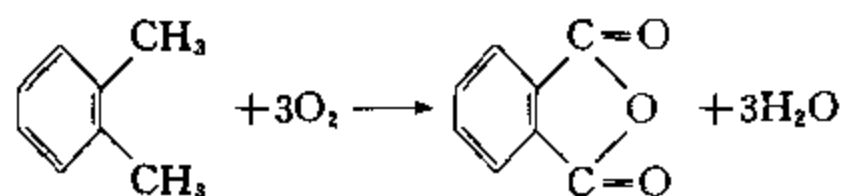
由于间二甲苯的用途很少, 而它在 C<sub>8</sub> 芳烃中所占份额又很大, 所以常通过异构化反应把它转化为需要量较大的对二甲苯和邻二甲苯。

间二甲苯的异构化一般在氢压下进行, 可以用铂/硅酸铝(或丝光沸石)双功能催化剂(420~480℃, 1.0~3.0MPa), 也可以用 ZSM-5 系列分子筛为催化剂(250~400℃, 1.0~4.0MPa)。

## 1. 邻苯二甲酸酐(苯酐)

邻二甲苯的主要用途是制取邻苯二甲酸酐, 它是生产增塑剂(邻苯二甲酸酯)和聚酯树脂、醇酸树脂的原料。

邻苯二甲酸酐原先主要是由萘氧化制得, 现已主要用邻二甲苯氧化法生产, 其反应为

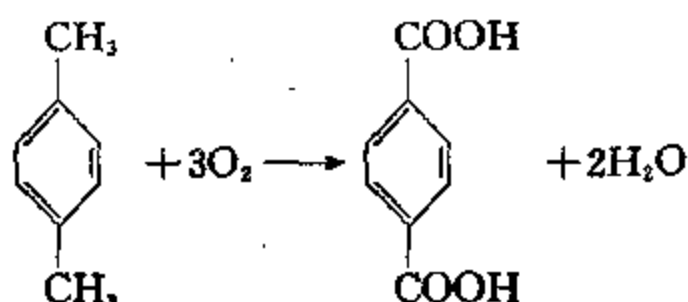


此反应是强放热的, 其热效应为 -1302kJ/mol, 催化剂的主要成分是 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 TiO<sub>2</sub>, 反应温度为 400~480℃。

## 2. 对苯二甲酸

对二甲苯的主要用途是生产对苯二甲酸, 它和乙二醇可合成聚酯纤维(即涤纶)和塑料。

对二甲苯氧化生成对苯二甲酸的反应如下:



目前应用较广泛的是液相氧化法,即在 180~230℃、1.5~3.0MPa 下,在醋酸介质中进行氧化,所用的催化剂是醋酸钴和醋酸锰,助催化剂是四溴乙烷,以对二甲苯计对苯二甲酸的收率可达 90%以上。

#### 第四节 以高级烷烃为原料合成的产品

这里所谓高级烷烃是指在煤油馏分中所含的液体石蜡和柴油及减压馏分中所含的石蜡,其组成是以正构烷烃为主的,前已述及,液体石蜡脱氢或石蜡裂解均可得到适合制取洗涤剂烷基苯的  $\alpha$ -烯烃。除此以外,高级烷烃还可通过氧化得到高级脂肪酸和脂肪醇、氯化制取氯化石蜡以及发酵得到石油酵母和二元酸。

##### 一、高级脂肪酸

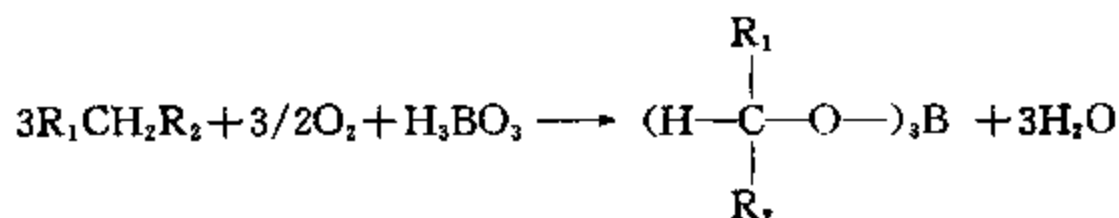
将  $\text{C}_{18}\sim\text{C}_{30}$  的正构烷烃(石蜡)进行氧化,可生产供制皂工业用的合成脂肪酸,最常用的催化剂为高锰酸钾。反应先在 120~160℃ 下引发,然后维持在 105~120℃,压力为 0.1~0.6 MPa。烷烃氧化是自由基链反应,总起来可表示如下:



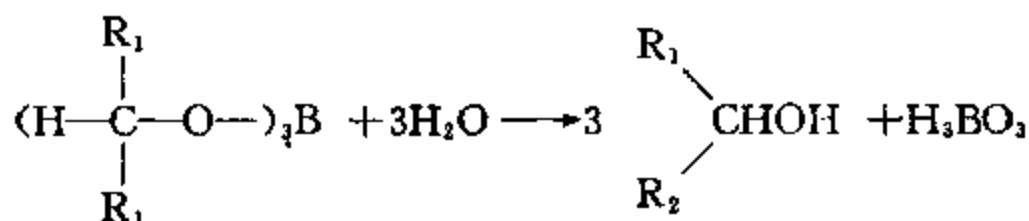
实际上,石蜡氧化反应的产物是很复杂的,主要是碳数约为原料碳数一半的脂肪酸,此外还有低分子脂肪酸和醇、醛、酮等。

##### 二、高级脂肪醇

高级脂肪醇是制取各种非离子型表面活性剂和增塑剂的重要原料。在硼酸催化剂及胺类助催化剂的存在下, $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$  正构烷烃(液体石蜡)可用稀释空气氧化为与原料碳数相同的仲醇。硼酸能与生成的醇化合为硼酸酯,从而阻止它的进一步氧化,其反应为:



而硼酸酯经水解即可得高级脂肪醇。



高级脂肪醇还可以用合成脂肪酸加氢法制得。

##### 三、氯化石蜡

以正构烷烃为主要成分的石蜡能迅速与氯发生取代反应生成氯化石蜡,反应强烈放热,其

热效应为 $-1508\text{kJ/mol}$ ,反应温度为 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ ,一般不用催化剂。产品是一氯代、二氯代和多氯代正构烷烃的混合物。

氯化石蜡可用作树脂的增塑剂和阻燃剂,氯化石蜡与萘烷基化生成的烷基萘是润滑油的降凝添加剂。

#### 四、长链二元酸

以 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$ 正构烷烃用细菌发酵法可制取较难用其它方法得到的长链二元酸,产酸率可达85%以上。长链二元酸不仅是合成香料的原料,还可用于合成工程塑料、增塑剂及合成润滑油等。

#### 五、单细胞蛋白

用特定的菌种,在 $30^{\circ}\text{C}$ 左右及有氧条件下,可将 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{20}$ 正构烷烃发酵制得石油酵母,石油酵母是一种干粉状产物,其蛋白质含量达60~65%,包含了所有可供动物消化的重要的氨基酸成分,可作为动物饲料。

此法可用来处理含蜡的低粘润滑油馏分,通过将其中所含的正构烷烃转化为石油酵母,而显著降低其倾点,这就是所谓细菌脱蜡过程。

### 主要参考文献

1. 哈奇, L. F. 等著, 工业石油化学, 姜俊明、朱和等译, 烃加工出版社, 1987。
2. 魏文德主编, 有机化工原料大全, 化学工业出版社, 1989。
3. 石油化工手册, 化学工业出版社, 1987。
4. 林 华主编, 石油化学工业技术与经济, 中国石化出版社, 1990。

# 附 录





# 附录一 烃类及非烃类的物理性质

附表 1-1 正构烷烃的物理性质

名称	分子式	熔点 °C	沸点 °C	相对密度 $d_4^{20}$	折射率 $n_D^{20}$	液体粘度 mPa·s (25°C)	熔化热 kJ/kg	蒸发热 kJ/kg	临界温度 $T_c$ , °C	临界压力 $P_c$ , MPa
甲烷	CH <sub>4</sub>	-182.5	-161.5	—	—	—	58.8	509.9	-82.6	4.60
乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-183.3	-88.6	0.3399	1.2022	0.0769	95.2	489.4	32.3	4.88
丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-187.7	-42.0	0.5005	1.2947	0.1195	80.0	425.7	96.7	4.25
正丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-183.4	-0.5	0.5788	1.3326	0.1706	80.3	385.3	152.0	3.80
正戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-129.7	36.1	0.6262	1.3575	0.2240	116.5	375.2	196.5	3.37
正己烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-95.3	68.7	0.6594	1.3749	0.2976	152.0	334.8	234.3	3.01
正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-90.6	98.4	0.6837	1.3876	0.3955	140.3	316.9	267.1	2.74
正辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-56.8	125.7	0.7025	1.3974	0.5136	181.8	301.3	286.5	2.49
正壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-53.5	150.8	0.7161	1.4054	0.6676	121.0	287.8	321.5	2.23
正癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-29.6	174.1	0.7300	1.4119	0.8588	201.9	276.0	344.6	2.10
正十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-9.5	216.3	0.7487	1.4216	0.8697	—	256.9	385.1	1.82
正十四烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	5.9	253.6	0.7628	1.4289	1.0374	—	240.6	419.9	1.44
正十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	18.2	286.9	0.7734	1.4345	1.0721	—	226.8	448.9	1.30
正十八烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	28.2	316.7	0.7818	1.4389	—	—	214.6	474.9	1.16
正二十烷	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	36.5	343.8	0.7886	1.4425	—	—	204.0	493.9	1.03
正三十烷	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	65.9	449.8	0.8096	1.4535	—	—	—	559.5	0.65
正四十烷	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	81.6	524.8	0.8204	—	—	—	—	608.0	0.45
正五十烷	C <sub>50</sub> H <sub>102</sub>	93.0	575.0	0.8271	—	—	—	—	638.3	0.34

附表 1-2 异构烷烃的物理性质

名 称	分子式	熔 点 ℃	沸 点 ℃	相对密度 $d_4^{20}$	折 射 率 $n_D^{20}$	液体粘度 $\text{mPa} \cdot \text{s} (25^\circ\text{C})$	熔化热 $\text{kJ/kg}$	蒸发热 $\text{kJ/kg}$	临界温度 $T_c, ^\circ\text{C}$	临界压力 $P_c, \text{MPa}$
异丁烷	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	-159.6	-11.7	0.5572	1.3196	0.1726	78.2	366.4	135.0	3.65
2-甲基丁烷	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	-159.9	27.8	0.6197	1.3537	0.2063	71.5	342.2	187.3	3.37
2,2-二甲基丙烷	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	-16.6	9.5	0.5910	1.3420	0.2407	43.7	315.2	160.6	3.20
2-甲基戊烷	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-153.7	60.3	0.6531	1.3715	0.2779	72.8	322.5	224.4	3.01
2,2-二甲基丁烷	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-99.8	49.7	0.6491	1.3688	0.3437	6.7	305.2	215.6	3.08
2,3-二甲基丁烷	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-128.5	58.0	0.6616	1.3750	0.3538	9.3	316.5	226.8	3.13
2-甲基己烷	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	-118.3	90.1	0.6786	1.3849	0.3513	91.8	306.1	257.2	2.73
2,2-二甲基戊烷	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	-123.8	79.2	0.6738	1.3822	0.3585	58.2	291.0	247.4	2.77
2,3-二甲基戊烷	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	—	89.8	0.6951	1.3920	0.3626	—	303.3	264.2	2.91
2,2,3-三甲基丁烷	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	-24.9	80.9	0.6901	1.3894	0.3816	22.6	288.9	258.0	2.95
2-甲基庚烷	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-109.0	117.7	0.6979	1.3950	0.4770	104.1	295.9	286.5	2.48
2,2-二甲基己烷	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-121.2	106.8	0.6953	1.3935	0.4552	59.4	282.4	276.7	2.53
2,3-二甲基己烷	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	—	115.6	0.7121	1.4011	0.4552	—	290.7	290.3	2.63
2,2,3-三甲基戊烷	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-112.3	109.8	0.7160	1.4030	0.5616	75.5	280.2	290.4	2.73
2,2,4-三甲基戊烷	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-107.4	99.2	0.6919	1.3915	0.4690	80.6	271.4	270.8	2.57
2,3,3-三甲基戊烷	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-100.9	114.8	0.7262	1.4075	0.4779	7.5	283.1	300.4	2.82
2,3,4-三甲基戊烷	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-109.2	113.5	0.7190	1.4042	0.4779	81.2	281.4	293.3	2.73
2,2,3,3-四甲基丁烷	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	100.7	106.5	0.7313	—	0.5016	66.1	275.1	294.7	2.87

附表 1-3 环烷烃的物理性质

名 称	分子式	熔 点 ℃	沸 点 ℃	相对密度 $d_4^{20}$	折 射 率 $n_D^{20}$	液体粘度 $mPa \cdot s (25^\circ C)$	熔化热 $kJ/kg$	蒸发热 $kJ/kg$	临界温度 $T_c, ^\circ C$	临界压力 $P_c, MPa$
环戊烷	$C_5H_{10}$	-93.8	49.3	0.7454	1.4065	0.4150	5.4	389.2	238.6	4.51
甲基环戊烷	$C_6H_{12}$	-142.5	71.8	0.7486	1.4097	0.4770	61.8	232.8	259.6	3.78
乙基环戊烷	$C_7H_{14}$	-138.5	103.5	0.7665	1.4198	0.5340	70.5	328.7	296.4	3.40
1,1-二甲基环戊烷	$C_7H_{14}$	-69.8	87.5	0.7545	1.4136	0.4994	9.6	308.5	274.0	3.55
1,顺-2-二甲基环戊烷	$C_7H_{14}$	-53.9	99.5	0.7726	1.4222	0.4944	14.8	322.8	292.0	3.45
1,反-2-二甲基环戊烷	$C_7H_{14}$	-117.6	91.9	0.7514	1.4120	0.4944	63.9	314.3	280.0	3.45
正丙基环戊烷	$C_8H_{16}$	-117.3	131.0	0.7763	1.4263	0.6390	89.4	303.9	330.0	3.00
异丙基环戊烷	$C_8H_{16}$	-111.4	126.4	0.7765	1.4258	0.6240	—	303.9	328.0	3.00
环己烷	$C_6H_{12}$	6.5	80.7	0.7785	1.4262	0.8950	32.5	356.0	280.4	4.07
甲基环己烷	$C_7H_{14}$	-126.6	100.9	0.7694	1.4231	0.6830	60.2	317.0	299.0	3.47
乙基环己烷	$C_8H_{16}$	-111.3	131.8	0.7879	1.4330	0.7850	74.4	305.7	336.0	3.04
1,1-二甲基环己烷	$C_8H_{16}$	-33.5	119.6	0.7809	1.4290	0.7746	18.0	290.5	318.0	2.94
1,顺-2-二甲基环己烷	$C_8H_{16}$	-50.0	129.7	0.7963	1.4360	0.7746	14.7	299.8	333.0	2.94
1,反-2-二甲基环己烷	$C_8H_{16}$	-88.2	123.4	0.7760	1.4270	0.7746	93.6	293.1	323.0	2.94
正丙基环己烷	$C_9H_{18}$	-94.9	156.7	0.7936	1.4371	0.9310	82.2	285.7	366.0	2.81
异丙基环己烷	$C_9H_{18}$	-89.4	154.8	0.8022	1.4409	0.9576	—	276.7	367.0	2.84
顺十氢茺	$C_{10}H_{18}$	-43.0	195.8	0.8967	1.4810	0.7471	—	270.1	429.0	2.90
反十氢茺	$C_{10}H_{18}$	-30.4	187.3	0.8697	1.4693	0.7471	—	275.6	413.8	2.90

附表 1-4 烯烃的物理性质

名 称	分子式	熔点 ℃	沸点 ℃	相对密度 $d_4^{20}$	折射率 $n_D^{20}$	液体粘度 mPa·s (25℃)	熔化热 kJ/kg	蒸发热 kJ/kg	临界温度 $T_c$ , °C	临界压力 $P_c$ , MPa
乙 烯	$C_2H_4$	-169.1	-103.7	—	—	—	119.6	482.8	9.2	5.04
丙 烯	$C_3H_6$	-185.3	-47.7	0.5139	1.3350	—	71.4	437.7	91.6	4.61
1-丁烯	$C_4H_8$	-185.4	-6.3	0.5951	1.3860	—	68.7	390.6	146.4	4.02
顺-2-丁烯	$C_4H_8$	-138.9	3.7	0.6213	1.3870	—	130.4	416.1	162.4	4.21
反-2-丁烯	$C_4H_8$	-105.5	0.9	0.6042	1.3750	—	174.1	405.6	155.5	4.10
2-甲基丙烯	$C_4H_8$	-140.3	-6.9	0.5942	1.3680	0.1825	105.8	394.2	144.8	4.00
1-戊烯	$C_5H_{10}$	-165.2	30.0	0.6404	1.3715	0.1889	82.9	359.3	191.6	3.55
顺-2-戊烯	$C_5H_{10}$	-151.4	36.9	0.6556	1.3830	0.1933	101.5	372.3	203.0	3.65
反-2-戊烯	$C_5H_{10}$	-140.3	36.3	0.6482	1.3793	0.1561	119.2	371.7	202.0	3.65
2-甲基-1-丁烯	$C_5H_{10}$	-137.6	31.2	0.6504	1.3778	0.2132	112.9	363.5	192.0	3.45
1-己烯	$C_6H_{12}$	-139.8	63.5	0.6732	1.3879	0.2500	111.2	336.1	230.9	3.14
1-庚烯	$C_7H_{14}$	-118.9	93.6	0.6970	1.3998	0.3400	128.9	316.6	260.1	2.84
1-辛烯	$C_8H_{16}$	-101.7	121.3	0.7149	1.4087	0.4460	136.5	300.9	293.5	2.58
1-壬烯	$C_9H_{18}$	-81.3	146.9	0.7292	1.4157	0.5840	142.7	287.7	319.0	2.33
1-癸烯	$C_{10}H_{20}$	-66.3	170.6	0.7408	1.4216	0.7540	—	275.6	342.0	2.23
1-十二烯	$C_{12}H_{24}$	-35.2	213.4	0.7584	1.4300	—	—	256.0	383.9	1.85
环戊烯	$C_5H_8$	-135.1	44.2	0.7720	1.4225	—	49.4	397.9	232.9	4.79
环己烯	$C_6H_{10}$	-103.5	83.0	0.8109	1.4465	—	40.1	367.6	287.3	4.35

附表 1-5 二烯烃及炔烃的物理性质

名 称	分子式	熔 点 ℃	沸 点 ℃	相对密度 $d_4^{20}$	折 射 率 $n_D^{20}$	液体粘度 mPa·s(25℃)	熔化热 kJ/kg	蒸发热 kJ/kg	临界温度 $T_c$ ,℃	临界压力 $P_c$ ,MPa
丙二烯	$C_3H_4$	-163.2	-34.5	0.6575	—	0.1507	—	506.5	120.0	4.65
1,2-丁二烯	$C_4H_6$	-108.9	10.9	0.6520	—	0.1637	—	420.8	173.1	4.07
1,3-丁二烯	$C_4H_6$	-137.3	-4.4	0.6211	—	0.1637	—	404.5	152.0	4.33
1,2-戊二烯	$C_5H_8$	-140.8	44.8	0.6926	1.4209	0.1956	—	372.2	216.4	3.58
1,顺-3-戊二烯	$C_5H_8$	-87.4	44.1	0.6910	1.4363	0.1956	—	372.2	215.4	3.74
1,反-3-戊二烯	$C_5H_8$	-148.3	42.0	0.6760	1.4301	0.1956	—	367.3	210.7	3.74
1,4-戊二烯	$C_5H_8$	-125.7	26.0	0.6607	1.3888	0.1956	—	339.7	191.1	3.74
2,3-戊二烯	$C_5H_8$	-113.6	48.3	0.6950	1.4284	0.1956	—	397.3	220.5	3.58
3-甲基-1,2-丁二烯	$C_5H_8$	-146.0	40.8	0.6861	1.4203	0.1945	—	363.0	211.2	3.58
2-甲基-1,3-丁二烯	$C_5H_8$	-102.4	34.1	0.6809	1.4219	0.1945	—	355.6	203.0	3.74
1,3-环戊二烯	$C_5H_6$	-85.0	41.3	0.8021	1.4438	—	—	400.9	236.6	5.16
1,3-环己二烯	$C_6H_8$	-97.2	80.1	0.8405	1.4763	—	—	378.6	283.6	4.58
乙 炔	$C_2H_2$	-81.0	-84.0	0.4000	1.5117	—	—	631.0	35.2	6.14
丙 炔	$C_3H_4$	-102.7	-23.2	0.6147	1.3406	—	—	407.3	129.2	5.63
1-丁炔	$C_4H_6$	-125.7	8.1	0.6559	1.3962	—	—	416.4	190.3	4.53
2-丁炔	$C_4H_6$	-32.2	27.0	0.6910	1.3921	—	—	457.1	216.0	4.53

附表 1-6 芳香烃的物理性质

名 称	分子式	熔 点 ℃	沸 点 ℃	相对密度 $d_4^{20}$	折 射 率 $n_D^{20}$	液体粘度 $mPa \cdot s (25^\circ C)$	熔化热 $kJ/kg$	蒸发热 $kJ/kg$	临界温度 $T_c, ^\circ C$	临界压力 $P_c, MPa$
苯	$C_6H_6$	5.5	80.1	0.8789	1.5011	0.6010	73.6	393.8	289.0	4.90
甲 苯	$C_7H_8$	-95.0	110.6	0.8670	1.4969	0.5500	49.5	360.1	318.6	4.11
乙 苯	$C_8H_{10}$	-94.9	136.2	0.8670	1.4959	0.6345	68.5	335.0	344.0	3.61
邻-二甲苯	$C_8H_{10}$	-25.2	144.4	0.8802	1.5055	0.7540	101.4	346.8	357.2	3.73
间-二甲苯	$C_8H_{10}$	-47.8	139.1	0.8642	1.4972	0.5790	68.3	338.5	343.9	3.54
对-二甲苯	$C_8H_{10}$	13.3	138.4	0.8610	1.4958	0.6030	127.6	336.1	343.1	3.51
正丙基苯	$C_9H_{12}$	-99.5	159.2	0.8620	1.4920	0.7962	77.1	318.2	365.2	3.20
异丙基苯	$C_9H_{12}$	-96.0	152.4	0.8618	1.4915	0.7370	61.0	312.2	358.0	3.21
1,2,3-三甲苯	$C_9H_{12}$	-25.4	176.1	0.8944	1.5130	0.9090	61.0	333.1	391.4	3.45
1,2,4-三甲苯	$C_9H_{12}$	-43.8	169.4	0.8758	1.5048	0.9910	98.4	326.5	376.0	3.23
1,3,5-三甲苯	$C_9H_{12}$	-44.7	164.7	0.8652	1.4994	0.6863	79.2	324.8	364.2	3.13
正丁基苯	$C_{10}H_{14}$	-87.9	183.3	0.8601	1.4898	0.9570	83.6	392.4	387.4	2.89
四氢萘	$C_{10}H_{12}$	-35.8	207.6	0.9695	1.5414	1.4008	—	309.4	443.3	3.35
联 苯	$C_{12}H_{10}$	69.2	255.2	1.0410	—	—	—	387.2	516.0	3.85
萘	$C_{10}H_8$	80.3	218.0	1.1620	—	—	148.3	339.1	475.3	4.05
1-甲基萘	$C_{11}H_{10}$	-30.5	244.7	1.0203	1.6176	—	—	—	471.8	3.35
2-甲基萘	$C_{11}H_{10}$	34.6	241.1	1.0058	—	—	—	—	—	—
蒽	$C_{14}H_{10}$	214.9	341.2	1.2510	—	—	162.0	294.0	596.2	3.92
菲	$C_{14}H_{10}$	98.9	339.4	1.1720	—	—	124.7	296.0	—	—

附表 1-7 含氧化合物的物理性质

名 称	分子式	熔 点 ℃	沸 点 ℃	相对密度 $d_4^{20}$	折 射 率 $n_D^{20}$	液体粘度 $mPa \cdot s (20^\circ C)$	熔 化 热 kJ/kg	蒸发热 kJ/kg	临界温度 $T_c, ^\circ C$	临界压力 $P_c, MPa$
甲 醇	$CH_3O$	-97.8	64.7	0.7915	1.3287	0.595	98.8	1101.7	240.0	7.95
乙 醇	$C_2H_5O$	-114.1	78.3	0.7893	1.3614	1.17	104.6	839.3	243.1	6.38
正丙醇	$C_3H_7O$	-126.3	97.1	0.8038	1.3856	2.26	—	696.3	263.6	5.17
异丙醇	$C_3H_7O$	-88.7	82.5	0.7851	1.3772	2.40	—	668.6	275.2	4.76
正丁醇	$C_4H_9O$	-90.2	117.7	0.8098	1.3993	2.97	125.2	579.4	287.0	4.90
丙三醇	$C_3H_8O_3$	18.2	290.0	1.261	1.474	1499	—	654.2	—	—
苯 酚	$C_6H_5O$	40.9	181.8	1.0576 (41℃)	1.5418 (41℃)	2.52 (60℃)	106.2	487.0	419.0	6.13
乙 醚	$C_4H_{10}O$	-116.3	34.5	0.7145	1.3527	0.23	—	360.4	194.0	3.60
甲基叔丁基醚	$C_5H_{12}O$	-108.6	55.3	0.7407	1.3694	0.36	—	337.0	224.0	3.43
二乙二醇醚	$C_4H_{10}O_2$	-8.2	245.0	1.1184	1.4475	35.7	—	347.5	—	—
丙 酮	$C_3H_6O$	-94.6	56.1	0.791	1.3588	0.328	—	503.2	234.9	4.70
丁 酮	$C_4H_8O$	-85.9	79.6	0.8045	1.3780	0.41	—	433.5	260.0	4.40
甲 酸	$CH_2O_2$	8.6	100.8	1.220	1.3714	1.784	—	477.5	—	—
乙 酸	$C_2H_4O_2$	16.6	117.9	1.0493	1.3697 (25℃)	11.83	187.1	394.5	321.6	5.79
乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	-83.6	77.1	0.9008	1.3723	0.443	—	364.1	250.1	3.83
四氢呋喃	$C_4H_8O$	-108.5	65.9	0.8892	1.405	0.519	—	413.0	267.0	5.19
呋 喃	$C_4H_4O$	-85.7	31.3	0.9373	1.4216	0.380	—	399.7	217.0	5.50
1,4-二氧杂环己烷	$C_4H_8O_2$	11.0	101.1	1.0329	1.4175	1.31	—	414.2	314.0	5.20
甲 醛	$CH_2O$	-118.0	-19.5	0.8153 (-20℃)	—	0.24 (-20℃)	—	766.0	139.2	6.74
糠 醛	$C_5H_4O_2$	-38.7	161.7	1.1598	1.5261	1.71	—	450.6	384.0	4.92



附表 1-8 含硫、含氮、含氟化合物的物理性质

名 称	分子式	熔 点 ℃	沸 点 ℃	相对密度 $d_4^{20}$	折 射 率 $n_D^{20}$	液体粘度 $mPa \cdot s (20^\circ C)$	熔化热 kJ/kg	蒸发热 kJ/kg	临界温度 $T_c, ^\circ C$	临界压力 $P_c, MPa$
二硫化碳	$CS_2$	-111.9	46.2	1.2632	1.6319	0.368	—	353.0	279.0	7.90
二甲基亚砜	$C_2H_6SO$	18.6	189.0	1.1014	1.4783	2.20	83.7	552.6	434.0	5.85
环丁砜	$C_4H_8SO_2$	28.5	287.0	1.2606 (30℃)	1.481 (30℃)	10.34 (30℃)	115.8	514.0	—	—
噻 吩	$C_4H_4S$	-38.3	84.2	1.065	1.5289	0.664	—	374.3	306.2	5.69
苯 胺	$C_6H_7N$	-6.3	184.1	1.0217	1.5863	4.57	—	449.3	426.0	5.31
二乙醇胺	$C_4H_{11}NO_2$	28.0	268.4	1.0899 (30℃)	1.4747 (30℃)*	356.0 (30℃)	—	619.4	433.4	4.71
三乙醇胺	$C_6H_{15}NO_3$	21.6	335.4	1.136 (30℃)	1.4835 (30℃)	379.0 (30℃)	—	484.8	485.0	3.59
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	5.7	210.9	1.2037	1.5562	—	—	—	—	—
吡 啶	$C_5H_5N$	-24.0	130.5	0.9691	1.5085	—	—	—	—	—
吡 啶	$C_5H_5N$	-41.7	115.3	0.9831	1.5095	0.952	—	445.7	346.8	5.63
喹 啉	$C_8H_7N$	-15.0	238.1	1.0929	1.6268	—	—	—	—	—
N-甲基吡咯烷酮	$C_5H_9NO$	-24.4	201.7	1.026	1.469 (25℃)	1.65 (25℃)	—	555.7	451.0	4.78
一氯甲烷	$CH_3Cl$	-97.8	-24.3	—	—	—	129.8	428.8	143.1	6.68
二氯甲烷	$CH_2Cl_2$	-96.7	40.4	1.3266	1.4244	0.426	54.9	329.8	237.0	6.08
三氯甲烷	$CHCl_3$	-63.6	61.1	1.4890	1.4462	0.556	—	247.0	268.2	5.47
四氯化碳	$CCl_4$	-22.9	76.7	1.5946	1.4604	0.978	164.3	195.2	283.2	4.56
1,1-二氯乙烷	$C_2H_4Cl_2$	-96.7	57.2	1.1747	1.4166	0.480	—	291.1	261.5	5.06
1,2-二氯乙烷	$C_2H_4Cl_2$	-35.3	83.7	1.2529	1.4451	0.838	88.4	327.9	288.0	5.37

## 附录二 常用图表

附表 2-1 国际单位与其他单位换算表

单 位	换成国际单位	换成其他单位
长度单位	1 微米 = $10^{-6}$ 米 1 英尺 = 0.305 米 1 英寸 = $2.54 \times 10^{-2}$ 米 1 英里 = $1.61 \times 10^3$ 米 1 海里 = $1.85 \times 10^3$ 米	1 米 = $10^6$ 微米( $\mu$ ) 1 米 = 3.28 英尺 1 米 = 39.4 英寸 1 米 = $6.21 \times 10^{-4}$ 英里 1 米 = $5.41 \times 10^{-4}$ 海里
容量单位	1 升 = $10^{-3}$ 米 <sup>3</sup> 1 毫升 = $10^{-6}$ 米 <sup>3</sup> 1 (美)加仑 = 3.785 升 1 (英)加仑 = 4.546 升 1 桶(石油) = 159 升	1 米 <sup>3</sup> = $10^3$ 升 1 米 <sup>3</sup> = $10^6$ 毫升 1 升 = 0.2642 (美)加仑 1 升 = 0.220 (英)加仑 1 升 = $6.289 \times 10^{-3}$ 桶
质量单位	1 克 = $10^{-3}$ 公斤 1 吨 = $10^3$ 公斤 1 磅 = 0.4536 公斤	1 公斤 = $10^3$ 克 1 公斤 = $10^{-3}$ 吨 1 公斤 = 2.204 磅
力的单位	1 达因 = $10^{-5}$ 牛顿 1 公斤力 = 9.81 牛顿 1 吨力 = $9.81 \times 10^3$ 牛顿	1 牛顿 = $10^5$ 达因 1 牛顿 = 0.102 公斤力 1 牛顿 = $1.02 \times 10^{-4}$ 吨力
速度单位	1 公里/小时 = 0.278 米/秒	1 米/秒 = 3.60 公里/小时
功率单位	1 公斤·米/秒 = 9.81 瓦特 1 马力 = 0.736 千瓦	1 瓦特 = 0.102 公斤·米/秒 1 千瓦 = 1.36 马力
压力单位	1 公斤/米 <sup>2</sup> = 9.81 帕 1 公斤/厘米 <sup>2</sup> = $9.81 \times 10^4$ 帕 1 大气压 = $1.013 \times 10^5$ 帕 1 毫米汞柱 = 133.3 帕 1 毫米水柱 = 9.81 帕 1 巴(bar) = $10^5$ 帕 1 达因/厘米 <sup>2</sup> = 0.1 帕 1 磅/英寸 <sup>2</sup> (psi) = 6895 帕	1 帕 = 0.102 公斤/米 <sup>2</sup> 1 帕 = $1.02 \times 10^{-4}$ 公斤/厘米 <sup>2</sup> 1 帕 = $9.87 \times 10^{-4}$ 大气压 1 帕 = $7.50 \times 10^{-3}$ 毫米汞柱 1 帕 = 0.102 毫米水柱 1 帕 = $10^{-5}$ 巴 1 帕 = 10 达因/厘米 <sup>2</sup> 1 帕 = $1.45 \times 10^{-4}$ 磅/时 <sup>2</sup>
能量单位	1 尔格 = $10^{-7}$ 焦耳 1 瓦特小时 = $3.6 \times 10^3$ 焦耳 1 卡(cal) = 4.19 焦耳 1 英热单位(Btu) = 1056 焦耳	1 焦耳 = $10^7$ 尔格 1 焦耳 = $0.278 \times 10^{-3}$ 瓦特小时 1 焦耳 = 0.239 卡 1 焦耳 = $0.947 \times 10^{-3}$ Btu
动力粘度	1 泊(P) = 0.1 帕·秒 1 厘泊(cP) = $10^{-3}$ 帕·秒	1 帕·秒 = 10 泊 1 帕·秒 = $10^3$ 厘泊
运动粘度	1 斯(St) = $10^{-4}$ 米 <sup>2</sup> /秒 1 厘斯(cSt) = $10^{-6}$ 米 <sup>2</sup> /秒	1 米 <sup>2</sup> /秒 = $10^4$ 斯(St) 1 米 <sup>2</sup> /秒 = $10^6$ 厘斯(cSt)

附表 2-2 相对密度与 API 度换算表

API 度	$d_{44}^{\circ}$	$d_{44}^{\circ}$	API 度	$d_{44}^{\circ}$	$d_{44}^{\circ}$	API 度	$d_{44}^{\circ}$	$d_{44}^{\circ}$	API 度	$d_{44}^{\circ}$	$d_{44}^{\circ}$
0	1.0760		25.0	0.9042	0.9002	50.0	0.7796	0.7749	75.0	0.6852	
0.5	1.0720		25.5	0.9013	0.8973	50.5	0.7775	0.7728	75.5	0.6836	
1.0	1.0679		26.0	0.8984	0.8944	51.0	0.7753	0.7706	76.0	0.6819	
1.5	1.0639		26.5	0.8956	0.8916	51.5	0.7732	0.7685	76.5	0.6803	
2.0	1.0599		27.0	0.8927	0.8887	52.0	0.7711	0.7664	77.0	0.6787	
2.5	1.0560		27.5	0.8899	0.8858	52.5	0.7690	0.7642	77.5	0.6770	
3.0	1.0520		28.0	0.8871	0.8830	53.0	0.7669	0.7621	78.0	0.6754	
3.5	1.0481		28.5	0.8844	0.8803	53.5	0.7649	0.7601	78.5	0.6738	
4.0	1.0443		29.0	0.8816	0.8775	54.0	0.7628	0.7580	79.0	0.6722	
4.5	1.0404		29.5	0.8789	0.8748	54.5	0.7608	0.7560	79.5	0.6706	
5.0	1.0366		30.0	0.8762	0.8721	55.0	0.7587	0.7539	80.0	0.6690	
5.5	1.0328		30.5	0.8735	0.8694	55.5	0.7567	0.7519	80.5	0.6675	
6.0	1.0291		31.0	0.8708	0.8667	56.0	0.7547	0.7499	81.0	0.6659	
6.5	1.0254		31.5	0.8681	0.8639	56.5	0.7527	0.7479	81.5	0.6643	
7.0	1.0217		32.0	0.8654	0.8612	57.0	0.7507	0.7459	82.0	0.6628	
7.5	1.0180		32.5	0.8628	0.8586	57.5	0.7487	0.7438	82.5	0.6612	
8.0	1.0143		33.0	0.8602	0.8560	58.0	0.7467	0.7418	83.0	0.6597	
8.5	1.0107		33.5	0.8576	0.8534	58.5	0.7447	0.7398	83.5	0.6581	
9.0	1.0071		34.0	0.8550	0.8508	59.0	0.7428	0.7379	84.0	0.6566	
9.5	1.0035		34.5	0.8524	0.8482	59.5	0.7408	0.7359	84.5	0.6551	
10.0	1.0000		35.0	0.8496	0.8455	60.0	0.7389	0.7340	85.0	0.6536	
10.5	0.9965		35.5	0.8473	0.8430	60.5	0.7370	0.7321	85.5	0.6521	
11.0	0.9930		36.0	0.8448	0.8405	61.0	0.7351	0.7302	86.0	0.6506	
11.5	0.9895		36.5	0.8423	0.8380	61.5	0.7332	0.7283	86.5	0.6491	
12.0	0.9861		37.0	0.8398	0.8354	62.0	0.7313	0.7264	87.0	0.6476	
12.5	0.9826		37.5	0.8373	0.8329	62.5	0.7294	0.7244	87.5	0.6461	
13.0	0.9792		38.0	0.8348	0.8304	63.0	0.7275	0.7225	88.0	0.6446	
13.5	0.9759		38.5	0.8324	0.8280	63.5	0.7256	0.7206	88.5	0.6432	
14.0	0.9725		39.0	0.8299	0.8255	64.0	0.7238	0.7188	89.0	0.6417	
14.5	0.9692		39.5	0.8275	0.8231	64.5	0.7219	0.7169	89.5	0.6403	
15.0	0.9659		40.0	0.8251	0.8207	65.0	0.7201	0.7151	90.0	0.6388	
15.5	0.9626		40.5	0.8227	0.8183	65.5	0.7183	0.7133	90.5	0.6374	
16.0	0.9593		41.0	0.8203	0.8159	66.0	0.7165	0.7115	91.0	0.6360	
16.5	0.9561		41.5	0.8179	0.8134	66.5	0.7146	0.7090	91.5	0.6345	
17.0	0.9529	0.9452	42.0	0.8155	0.8110	67.0	0.7128	0.7078	92.0	0.6331	
17.5	0.9497	0.9460	42.5	0.8132	0.8087	67.5	0.7111	0.7061	92.5	0.6317	
18.0	0.9465	0.9428	43.0	0.8109	0.8064	68.0	0.7093	0.7042	93.0	0.6303	
18.5	0.9433	0.9395	43.5	0.8086	0.8041	68.5	0.7075	0.7024	93.5	0.6289	
19.0	0.9402	0.9385	44.0	0.8063	0.8018	69.0	0.7057	0.7006	94.0	0.6275	
19.5	0.9371	0.9333	44.5	0.8040	0.7995	69.5	0.7040	0.6989	94.5	0.6261	
20.0	0.9340	0.9302	45.0	0.8017	0.7972	70.0	0.7022	0.6971	95.0	0.6247	
20.5	0.9309	0.9271	45.5	0.7994	0.7948	70.5	0.7005	0.6954	95.5	0.6233	
21.0	0.9279	0.9241	46.0	0.7972	0.7926	71.0	0.6988	0.6937	96.0	0.6220	
21.5	0.9248	0.9210	46.5	0.7949	0.7903	71.5	0.6970	0.6919	96.5	0.6206	
22.0	0.9218	0.9180	47.0	0.7927	0.7881	72.0	0.6953	0.6902	97.0	0.6193	
22.5	0.9188	0.9149	47.5	0.7905	0.7859	72.5	0.6936	0.6885	97.5	0.6179	
23.0	0.9159	0.9120	48.0	0.7883	0.7837	73.0	0.6919	0.6868	98.0	0.6166	
23.5	0.9129	0.9090	48.5	0.7881	0.7815	73.5	0.6902	0.6851	98.5	0.6152	
24.0	0.9100	0.9060	49.0	0.7839	0.7793	74.0	0.6886	0.6834	99.0	0.6139	
24.5	0.9071	0.9031	49.5	0.7818	0.7772	74.5	0.6869		99.5	0.6126	
									100.0	0.6112	

附表 2-3 石油密度温度系数( $\gamma$  值)表

$\rho_{20}$	$\gamma$	$\rho_{20}$	$\gamma$
0.5993~0.6042	0.00107	0.7710~0.7772	0.00077
0.6043~0.6091	0.00106	0.7773~0.7847	0.00076
0.6092~0.6142	0.00105	0.7848~0.7917	0.00075
0.6143~0.6193	0.00104	0.7918~0.7990	0.00074
0.6194~0.6244	0.00103	0.7991~0.8063	0.00073
0.6245~0.6295	0.00102	0.8064~0.8137	0.00072
0.6296~0.6347	0.00101	0.8138~0.8213	0.00071
0.6348~0.6400	0.00100	0.8214~0.8291	0.00070
0.6401~0.6453	0.00099	0.8292~0.8370	0.00069
0.6454~0.6506	0.00098	0.8371~0.8450	0.00068
0.6507~0.6560	0.00097	0.8451~0.8533	0.00067
0.6561~0.6615	0.00096	0.8534~0.8618	0.00066
0.6616~0.6670	0.00095	0.8619~0.8704	0.00065
0.6671~0.6726	0.00094	0.8705~0.8792	0.00064
0.6727~0.6782	0.00093	0.8793~0.8884	0.00063
0.6783~0.6839	0.00092	0.8885~0.8977	0.00062
0.6840~0.6896	0.00091	0.8978~0.9073	0.00061
0.6897~0.6954	0.00090	0.9074~0.9172	0.00060
0.6955~0.7013	0.00089	0.9173~0.9276	0.00059
0.7014~0.7072	0.00088	0.9277~0.9382	0.00058
0.7073~0.7132	0.00087	0.9383~0.9492	0.00057
0.7133~0.7193	0.00086	0.9493~0.9609	0.00056
0.7194~0.7255	0.00085	0.9610~0.9729	0.00055
0.7256~0.7317	0.00084	0.9730~0.9855	0.00054
0.7318~0.7380	0.00083	0.9856~0.9951	0.00053
0.7381~0.7443	0.00082	0.9952~1.0131	0.00052
0.7444~0.7509	0.00081		
0.7510~0.7574	0.00080		
0.7575~0.7640	0.00079		
0.7641~0.7709	0.00078		

附表 2-4 运动粘度、恩氏粘度、赛氏粘度、雷氏粘度对照表

运动粘度, $\text{mm}^2/\text{s}$	恩氏粘度, $^{\circ}\text{E}$	赛氏粘度(通用), $\text{s}$ SUS	雷氏粘度(1号), $\text{s}$ RIS
1.0	1.00	—	—
2.0	1.14	32.6	30.95
3.0	1.22	36.0	33.45
4.0	1.30	39.2	35.95
5.0	1.40	42.3	38.45
6.0	1.48	45.5	41.05
7.0	1.56	48.7	43.7
8.0	1.65	52.0	46.35
9.0	1.74	55.4	49.1
10.0	1.83	58.8	52.0

续附表 2-4

运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	恩氏粘度, °E	赛氏粘度(通用), s SUS	雷氏粘度(1号), s RIS
11.0	1.92	62.3	55.0
12.0	2.02	65.9	58.1
13.0	2.12	69.6	61.3
14.0	2.21	73.4	64.55
15.0	2.32	77.2	67.9
16.0	2.43	81.1	71.4
17.0	2.54	85.1	74.85
18.0	2.64	89.2	78.45
19.0	2.75	93.3	82.1
20.0	2.87	97.5	85.75
21.0	2.98	101.7	89.5
22.0	3.10	106.0	93.25
23.0	3.21	110.3	97.05
24.0	3.33	114.6	100.9
25.0	3.45	118.9	104.7
26.0	3.57	123.3	108.6
27.0	3.69	127.7	112.5
28.0	3.82	132.1	116.5
29.0	3.94	136.5	120.4
30.0	4.07	140.9	124.4
31.0	4.19	145.3	128.3
32.0	4.32	149.7	132.3
33.0	4.44	154.2	136.3
34.0	4.57	158.7	140.2
35.0	4.69	163.2	144.2
36.0	4.82	167.7	148.2
37.0	4.95	172.2	152.2
38.0	5.08	176.7	156.2
39.0	5.20	181.2	160.3
40.0	5.33	185.7	164.3
41.0	5.46	190.2	168.3
42.0	5.59	194.7	172.3
43.0	5.72	199.2	176.4
44.0	5.84	203.8	180.4
45.0	5.97	208.4	184.5
46.0	6.10	213.0	188.5
47.0	6.23	217.6	192.6
48.0	6.36	222.2	196.6
49.0	6.49	226.8	200.7
50.0	6.63	231.4	204.7
51.0	6.76	236.0	208.8
52.0	6.89	240.6	212.8
53.0	6.99	245.2	216.9
54.0	7.10	249.9	221.0
55.0	7.23	254.4	225.0

续附表 2-4

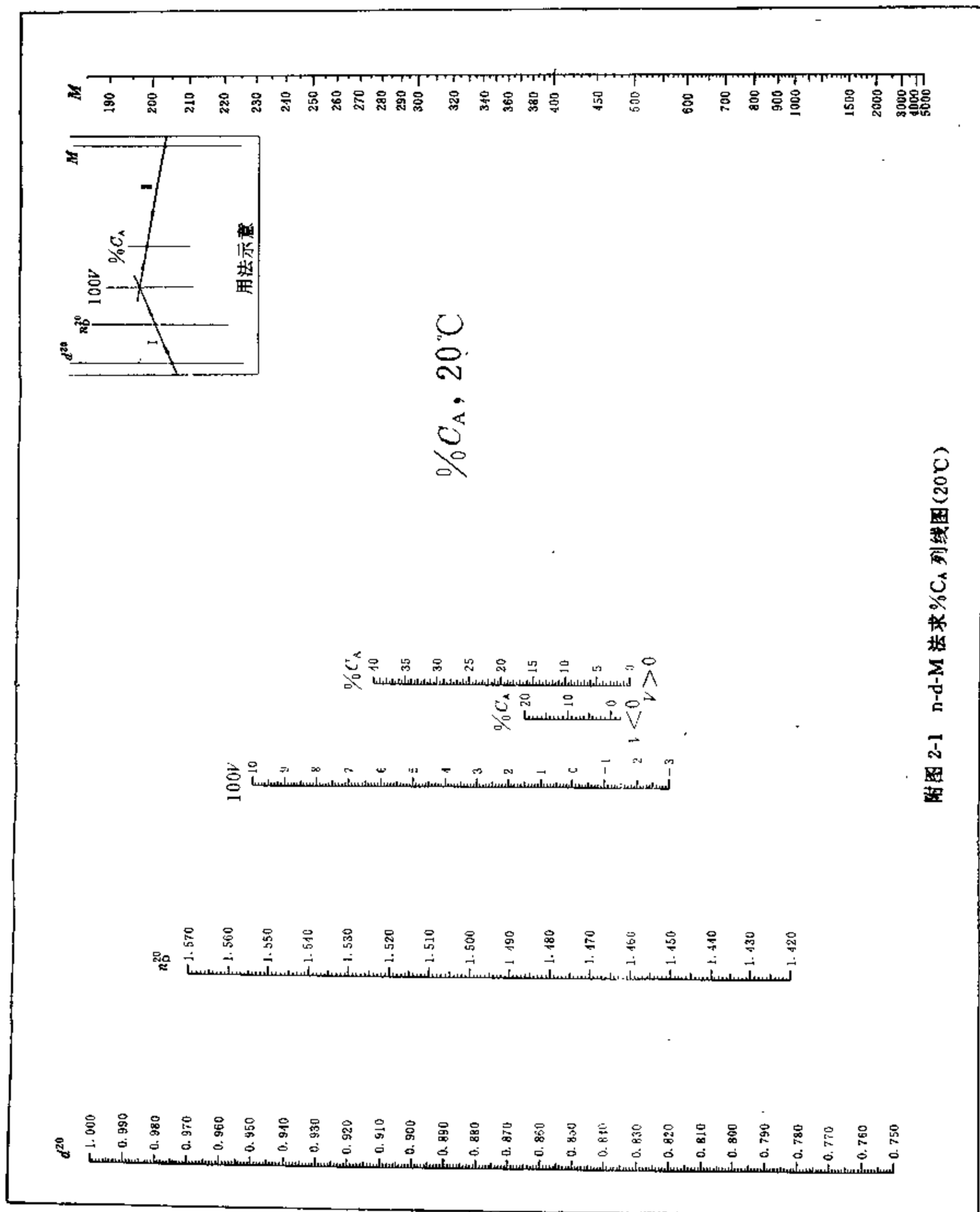
运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	恩氏粘度, °E	赛氏粘度(通用), s SUS	雷氏粘度(1号), s RIS
56.0	7.37	259.0	229.1
58.0	7.63	268.2	237.2
60.0	7.89	277.4	245.3
62.0	8.15	286.6	253.5
64.0	8.42	295.8	261.6
66.0	8.68	305.0	269.8
68.0	8.94	314.2	277.2
70.0	9.21	323.4	286.0
72.0	9.47	332.6	294.1
74.0	9.73	341.9	302.2
75.0	9.87	346.5	306.3
78.6	10.3	363	320
83.5	11.0	386	340
88.5	11.6	409	360
93.5	12.3	432	380
98.5	13.0	455	400
110.5	14.6	512	450
123.0	16.2	569	500
135	17.8	626	550
147	19.4	683	600
160	21.0	739	650
172	22.7	796	700
184	24.3	853	750
197	25.9	910	800
209	27.5	967	850
221	29.2	1024	900
246	32.4	1138	1000
270	35.6	1251	1100
295	39.0	1365	1200
320	42.0	1479	1300
369	48.0	1706	1500
393	52	1820	1600
442	58	2048	1800
491	65	2275	2000
540	71	2503	2200
590	78	2730	2400
639	84	2958	2600
688	91	3185	2800
737	97	3413	3000
786	103	3641	3200
835	110	3868	3400
860	113	3982	3500
909	120	4210	3700
983	130	4551	4000
1106	146	5119	4500

续附表 2-4

运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	恩氏粘度, °E	赛氏粘度(通用), s SUS	雷氏粘度(1号), s RIS
1229	162	5688	5000
1351	178	6257	5500
1474	194	6826	6000
1597	211	7395	6500
1720	227	7964	7000
1843	243	8532	7500
1966	259	9101	8000
2200	293	10000	8460
5500	734	25000	21154
11000	1467	50000	42308

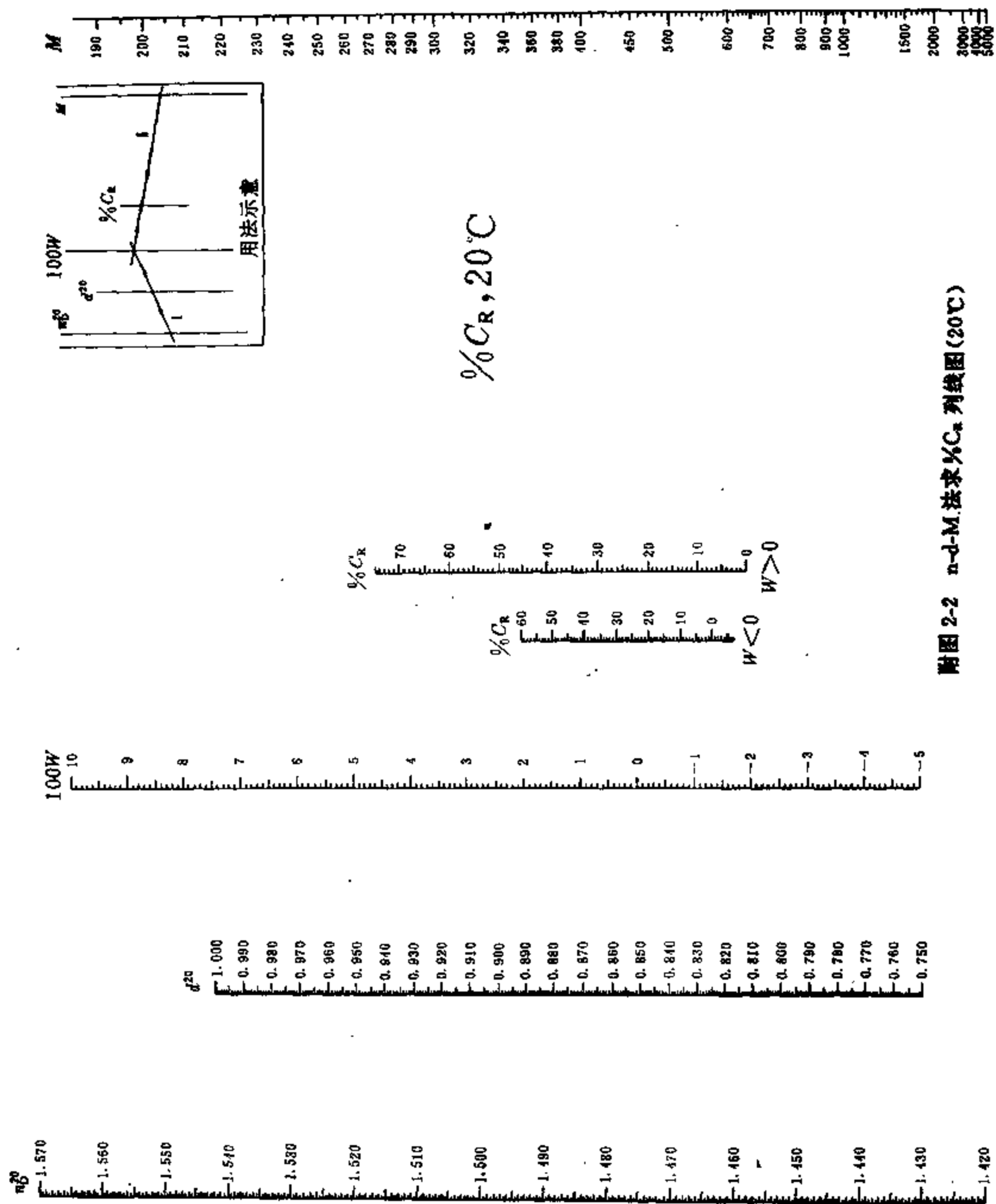
附表 2-5 不同温度下水的蒸气压

℃	蒸汽压		℃	蒸汽压		℃	蒸汽压	
	kPa	mm Hg 柱		kPa	mm Hg 柱		kPa	mm Hg 柱
-10	0.29	2.15	42	8.18	61.50	94	81.25	610.9
-8	0.33	2.51	44	9.08	68.26	96	87.46	657.6
-6	0.39	2.93	46	10.06	75.65	98	94.07	707.3
-4	0.45	3.41	48	11.13	83.71	100	101.1	760.0
-2	0.53	3.96	50	12.30	92.51	102	MPa:	ATM:
0	0.61	4.58	52	14.11	102.1		0.108	1.074
2	0.70	5.29	54	14.96	112.5	104	0.116	1.151
4	0.81	6.10	56	16.47	123.8	106	0.125	1.234
6	0.93	7.01	58	18.10	136.1	108	0.133	1.321
8	1.07	8.05	60	19.87	149.4	110	0.143	1.414
10	1.22	9.21	62	21.79	163.8	112	0.153	1.512
12	1.40	10.52	64	23.85	179.3	114	0.163	1.614
14	1.59	11.99	66	26.08	196.1	116	0.174	1.724
16	1.81	13.63	68	28.49	214.2	118	0.186	1.838
18	2.06	15.48	70	31.08	233.7	120	0.198	1.960
20	2.33	17.54	72	33.86	254.6	125	0.232	2.291
22	2.64	19.83	74	36.87	277.2	130	0.269	2.666
24	2.98	22.38	76	40.09	301.4	135	0.312	3.088
26	3.35	25.21	78	43.53	327.3	140	0.361	3.567
28	3.77	28.35	80	47.23	355.1	145	0.415	4.101
30	4.23	31.82	82	51.19	384.9	150	0.475	4.699
32	4.74	35.66	84	55.43	416.8	160	0.617	6.100
34	5.31	39.90	86	59.97	450.9	170	0.790	7.817
36	5.93	44.56	88	64.78	487.1	180	1.000	9.895
38	6.61	49.69	90	69.93	525.8	190	1.252	1.239
40	7.36	55.32	92	75.41	567.0	200	1.551	1.534

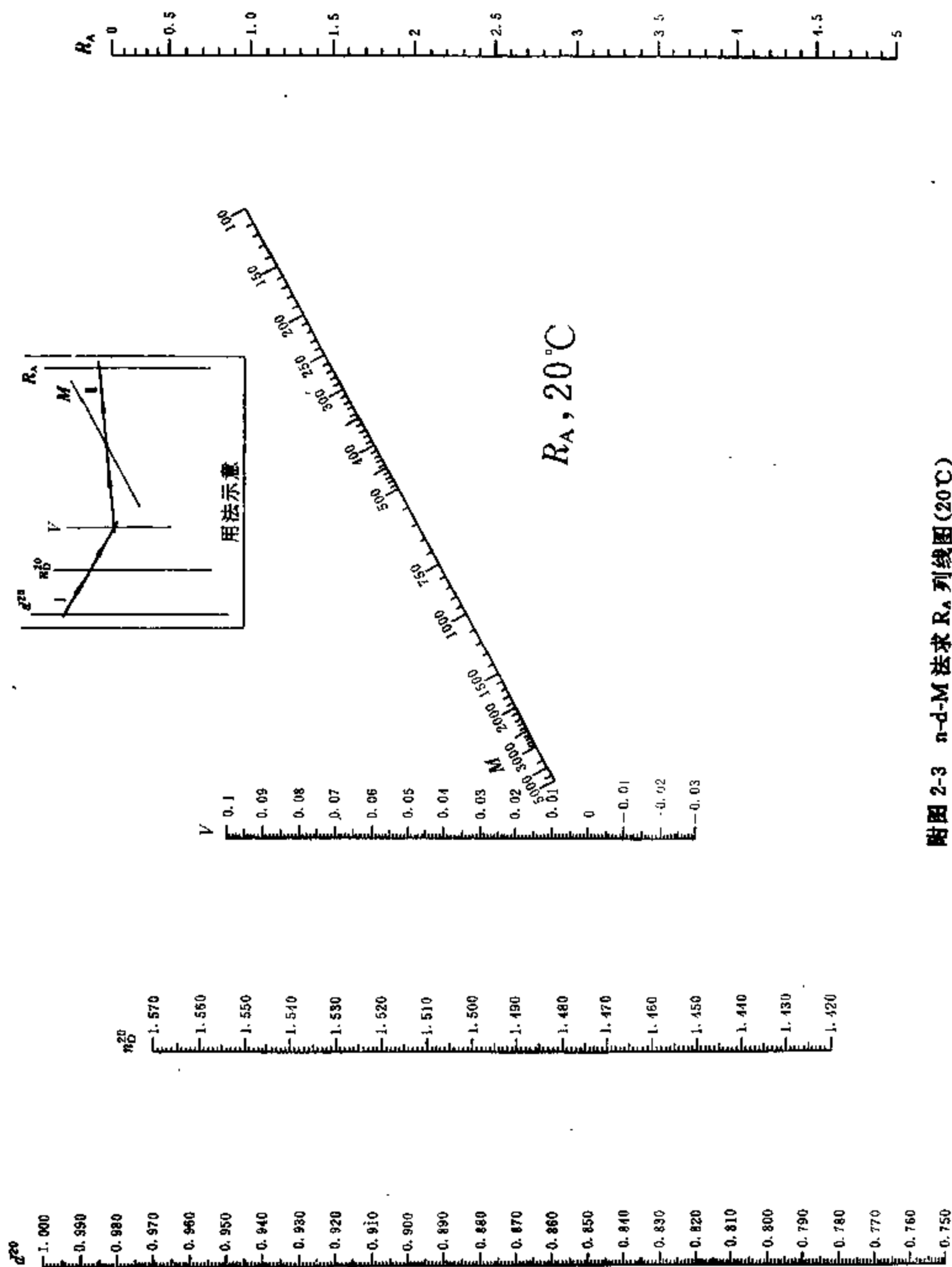


附图 2-1 n-d-M 法求 %C<sub>A</sub> 列线图 (20°C)

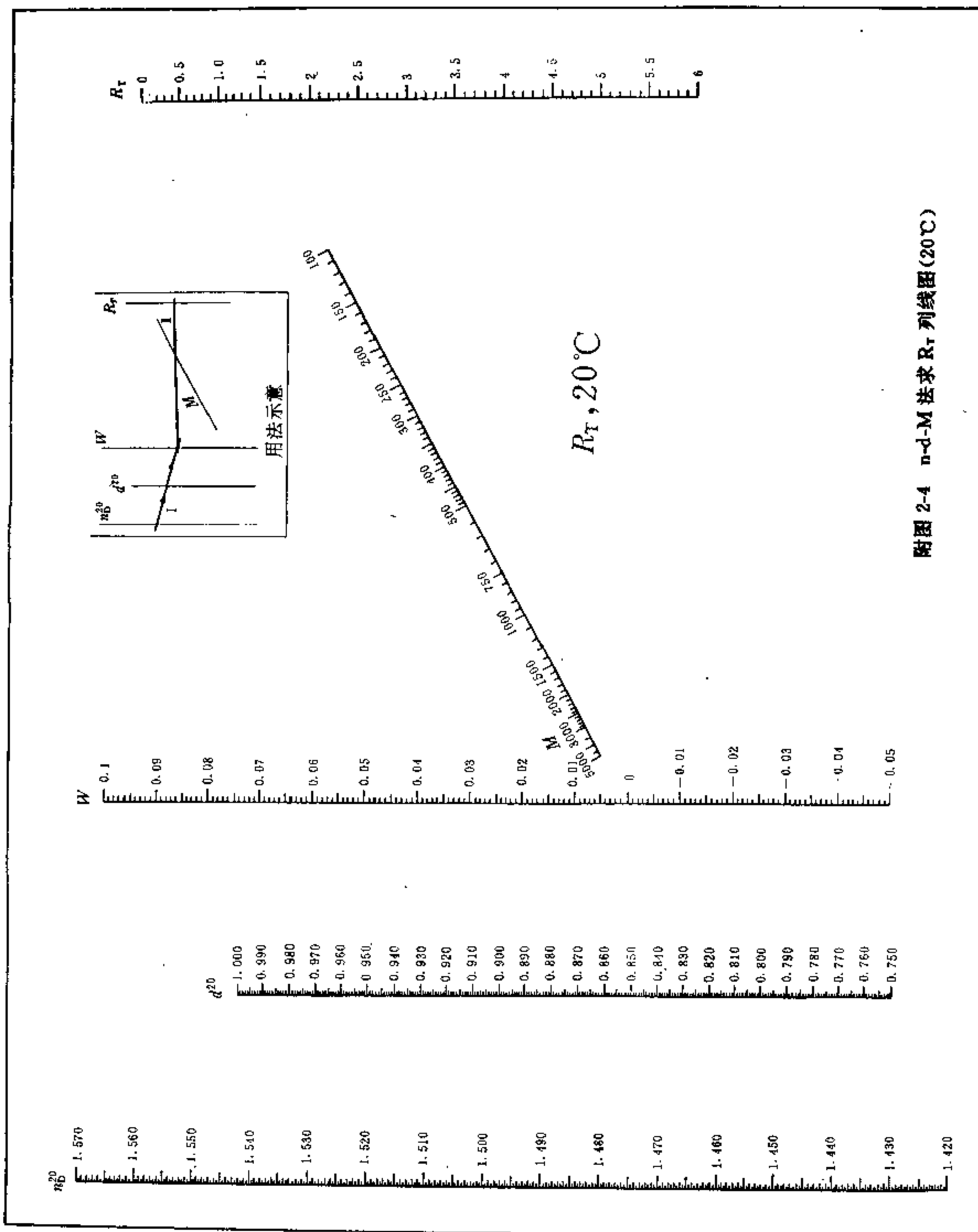




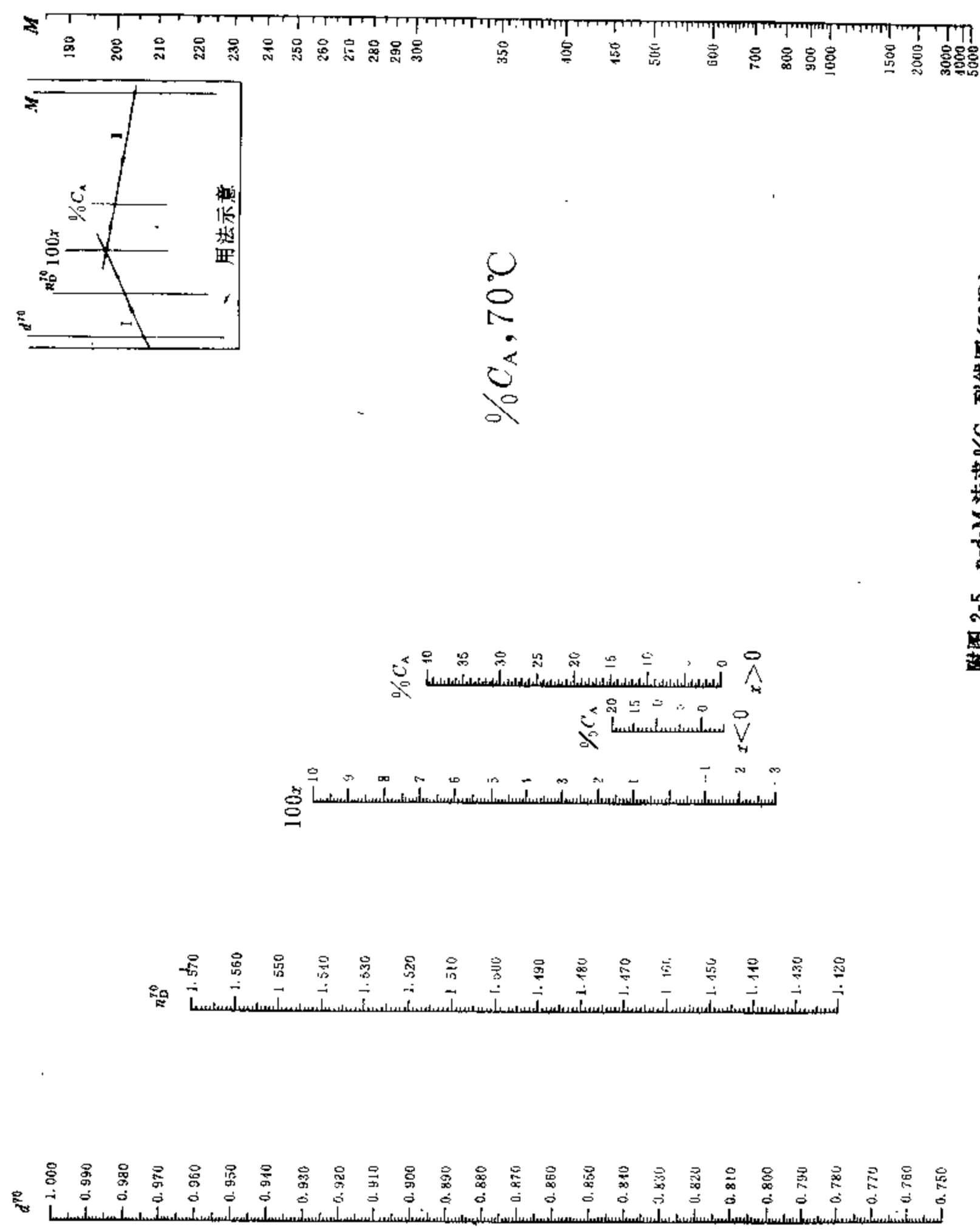
附图 2-2  $n$ - $d$ - $M$  法求  $\%C_R$  列线图 ( $20^\circ\text{C}$ )



附图 2-3  $n$ - $d$ - $M$  法求  $R_A$  列线图 (20°C)

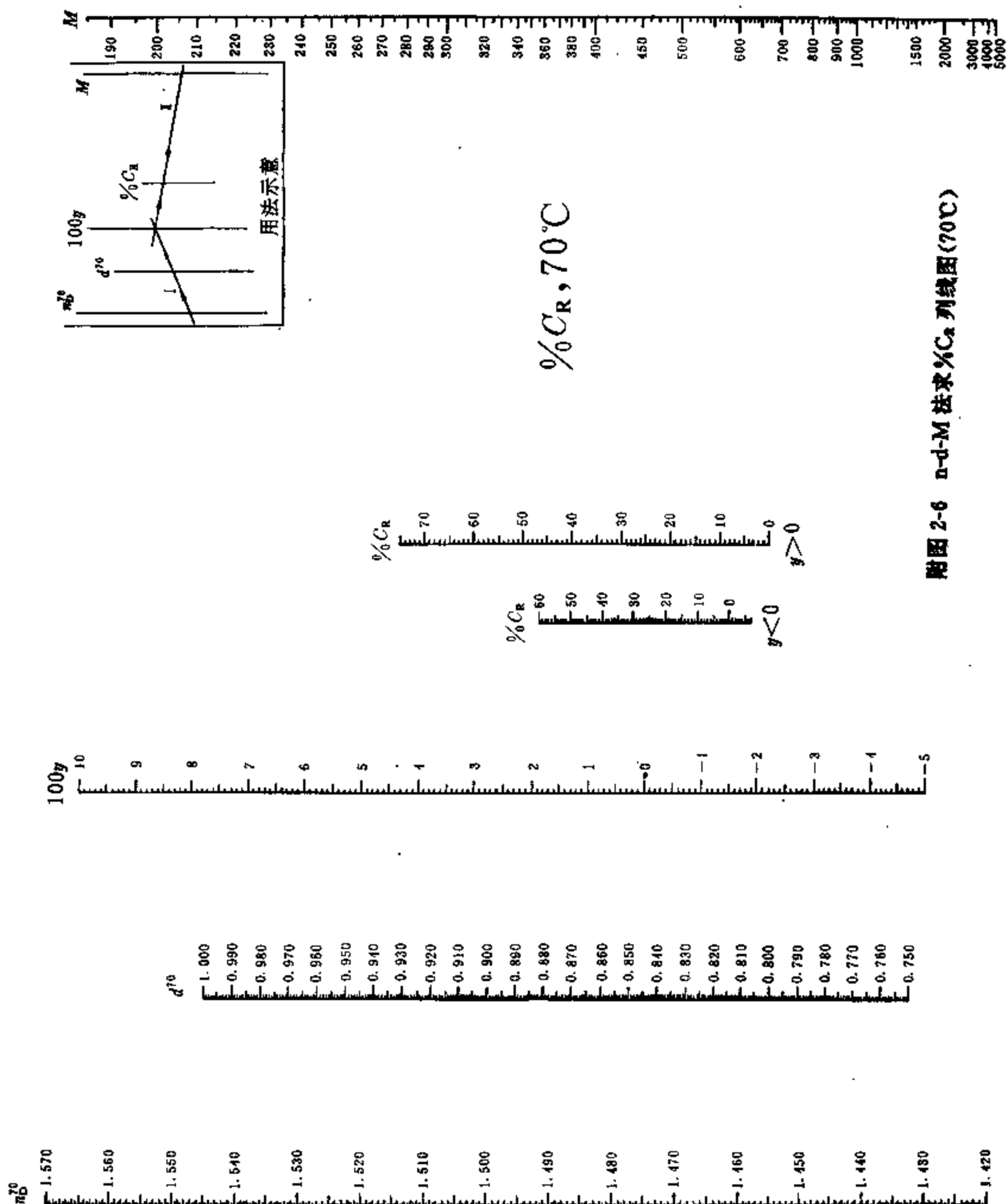


附图 2-4 n-d-M 法求  $R_T$  列线图 (20°C)

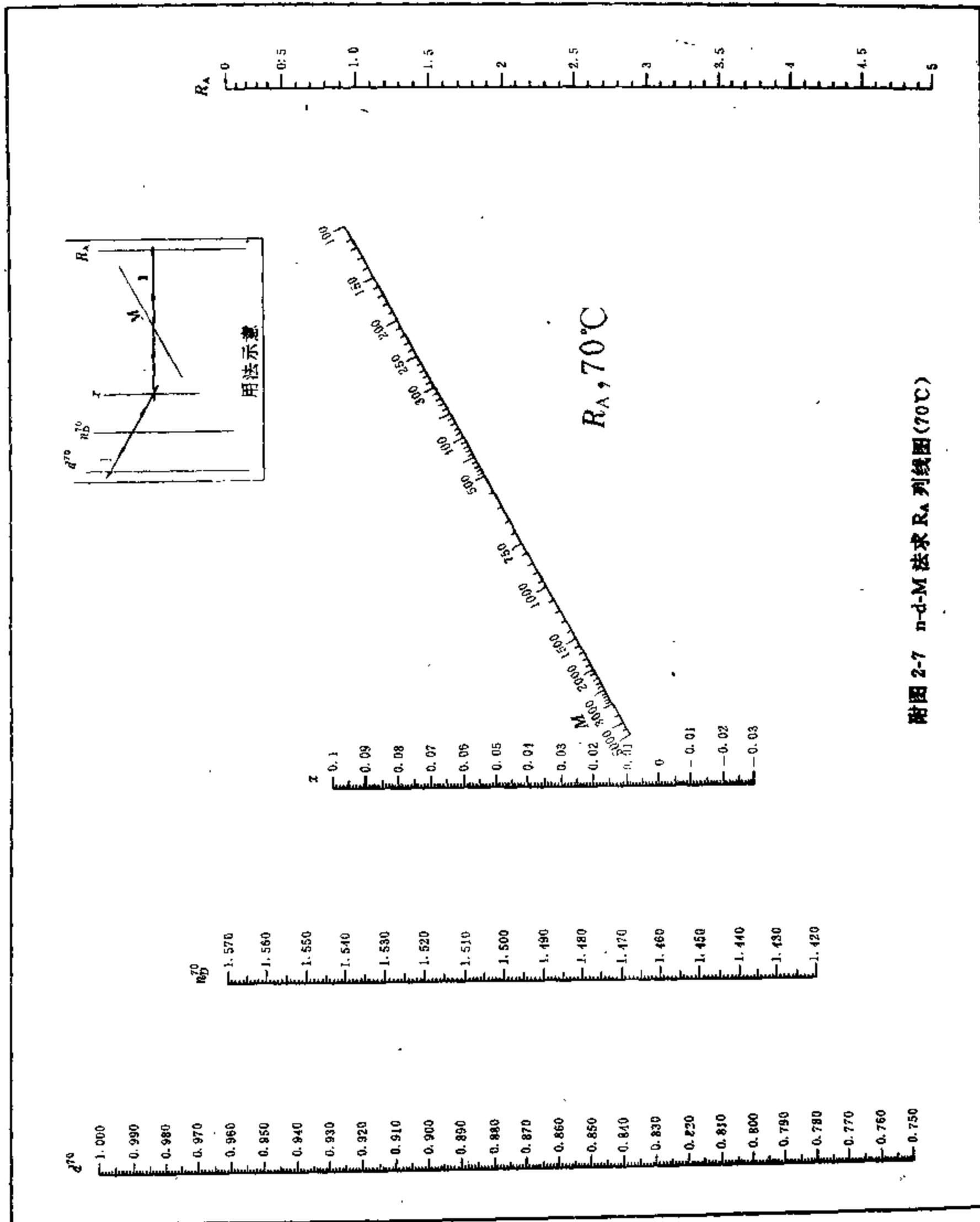


$\%C_A, 70^\circ\text{C}$

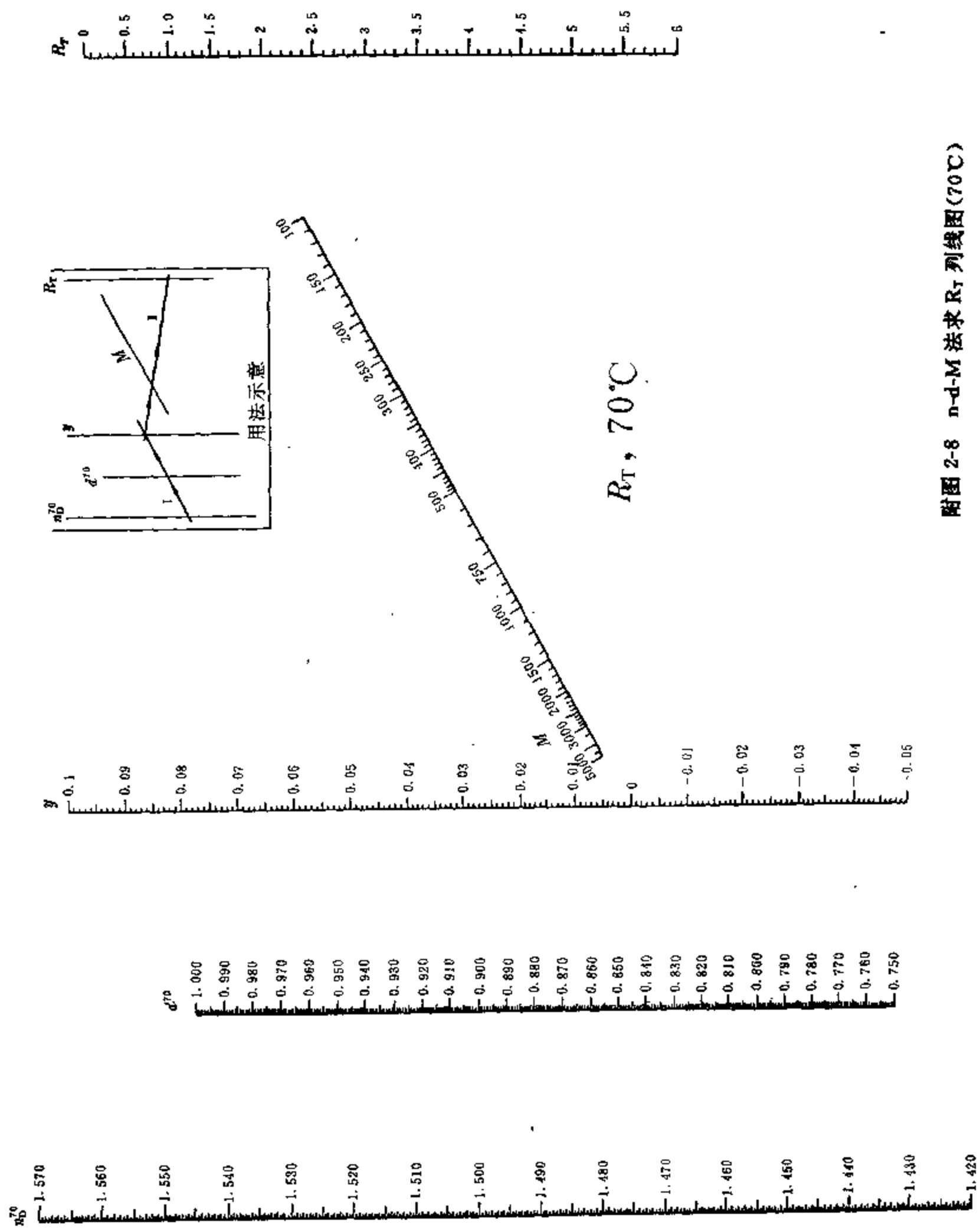
附图 2-5 n-d-M 法求  $\%C_A$  列线图 ( $70^\circ\text{C}$ )



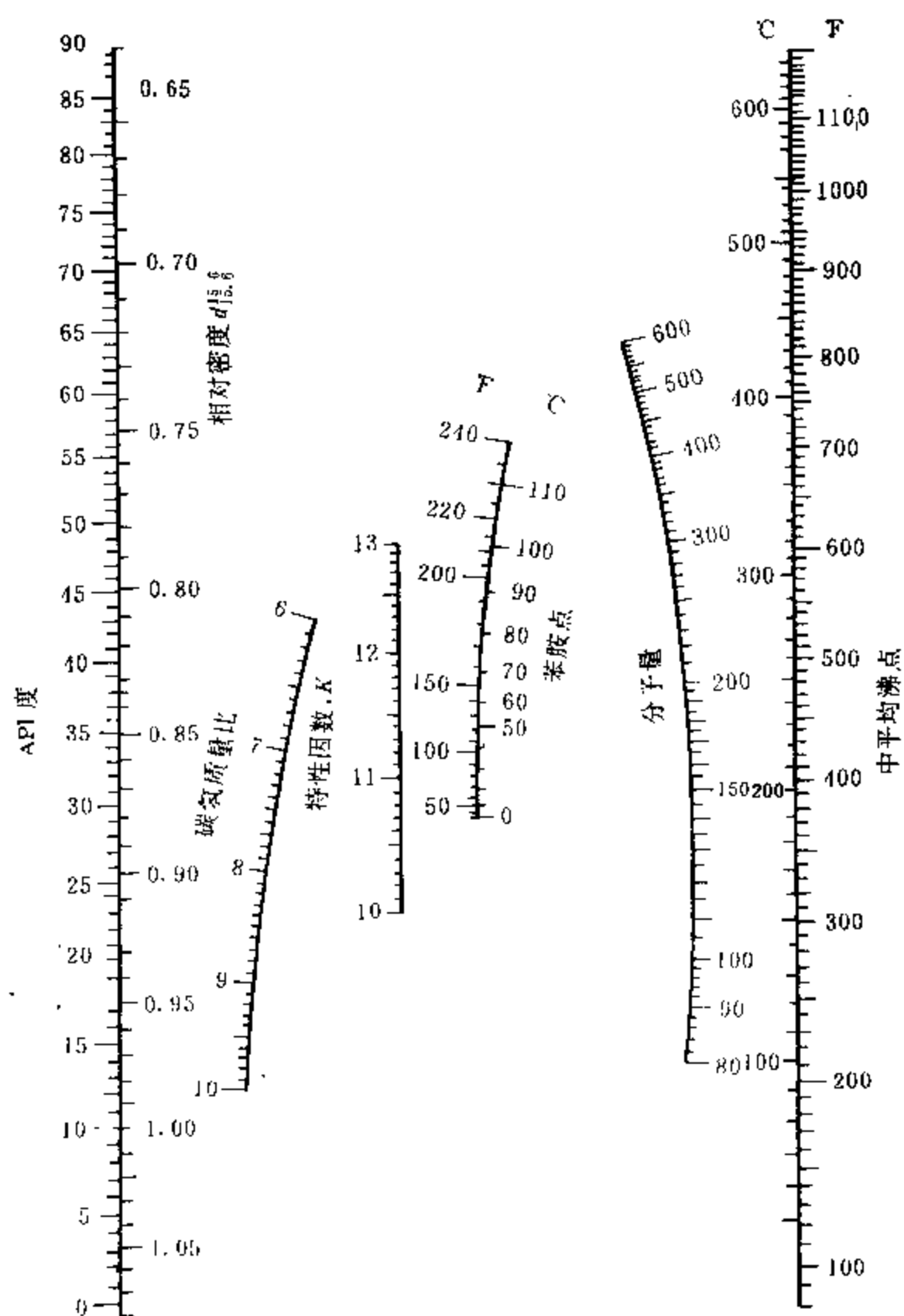
附图 2-6 n-d-M 法求  $\%C_R$  列线图 ( $70^\circ\text{C}$ )



附图 2-7 n-d-M 法求  $R_A$  列线图 (70°C)



附图 2-8  $n$ - $d$ - $M$  法求  $R_T$  列线图 ( $70^\circ\text{C}$ )



附图 2-9 石油馏分性质关联图



### 附录三 常用油品的质量标准

附表 3-1 车用汽油的质量标准

项 目		汽油 SH0112-92		车用汽油 GB484-93			无铅车用汽油 SH0041-93		
		66 号	70 号	90 号	93 号	97 号	90 号	93 号	95 号
抗爆性									
研究法辛烷值(RON)	不小于	—	—	90	93	97	90	93	95
马达法辛烷值(MON)	不小于	66	70	—	—	—	—	—	—
抗爆指数(RON+MON)/2	不小于	—	—	85	89	92	85	88	90
四乙基铅含量	不小于	1.0g/kg		0.35g/L	0.45g/L		0.013g/L		
馏 程									
10%蒸发温度,℃	不高于	79		70			70		
50%蒸发温度,℃	不高于	145		120			120		
90%蒸发温度,℃	不高于	195		190			190		
终馏点,℃	不高于	205		205			205		
残留量及损失量,v%	不大于	4.5		—			—		
残留量,v%	不大于	—		2			2		
饱和蒸气压,kPa									
从 9 月 1 日至 2 月 29 日	不大于	80		88			88		
从 3 月 1 日至 8 月 31 日	不大于	67		74			74		
实际胶质,mg/100mL	不大于	5		5			5		
诱导期,min	不小于	360	480	480			480		
硫含量,m%	不大于	0.15		0.15			0.15		
硫醇(需满足下列要求之一):									
博士试验		—		通过			通过		
硫醇硫含量,m%	不大于	—		0.001			0.001		
铜片腐蚀(50℃,3h)		合 格		不大于 1 级			不大于 1 级		
水溶性酸或碱		无		无			无		
酸度,mgKOH/100mL	不大于	3		3			—		
机械杂质及水分		无		无			无		

附表 3-2 轻柴油的质量标准(GB252-87)

项 目	优 级 品					一 级 品					合 格 品							
	10号	0号	-10号	-20号	-35号	-50号	10号	0号	-10号	-20号	-35号	-50号	10号	0号	-10号	-20号	-35号	-50号
碘值,gI/100g	6						—						—					
颜色,色号	3.5						3.5						—					
快速安定性沉淀,mg/100mL	—						2.0						—					
实际胶质,mg/100mL	—						—						70					
硫含量,%	0.2						0.5						1.0					
硫酸盐含量,%	0.01						0.01						—					
水分,%	痕迹						痕迹						痕迹					
酸度,mgKOH/100mL	5						5						10					
10%蒸余物残炭,%	0.3						0.3					0.4	0.3					
灰分,%	0.01						0.01					0.02						
铜片腐蚀(50℃,3h),级	1						1					1						
水溶性酸或碱	无						无					无						
机械杂质	无						无					无						
运动粘度(20℃),mm <sup>2</sup> /s	3.0~8.0		2.5~8.0		1.8~7.0		3.0~8.0		2.5~8.0		1.8~7.0		3.0~8.0		2.5~8.0		1.8~7.0	
凝点,℃	10	0	-10	-20	-35	-50	10	0	-10	-20	-35	-50	10	0	-10	-20	-35	-50
冷滤点,℃	12	4	-5	-14	-29	-44	12	4	-5	-14	-29	-44	12	4	-5	-14	-29	-44
闪点(闭口杯法),℃	65		45		45		65		45		45		65		45		45	
十六烷值	45						45						45					
馏程	300						300						300					
50%馏出温度,℃	300						300						300					
90%馏出温度,℃	355						355						355					
95%馏出温度,℃	365						365						365					
密度(20℃),kg/m <sup>3</sup>	实测						实测						实测					

附表 3-3 喷气燃料的质量标准

项 目		RP-1 GB438-77	RP-2 GB1788-79	RP-3 GB6537-86	RP-4 SH0348-92	RP-5 GJB560-88
密度(20℃), g/cm <sup>3</sup>		0.775	0.775	0.775~0.830	0.750	0.784~0.842
馏 程						
初馏点,℃	不低于	150	150	实 测	60	报 告
10%馏出温度,℃	不高于	165	165	204	实 测	205
20%馏出温度,℃		—	—	实 测	实 测	报 告
50%馏出温度,℃	不高于	195	195	232	195	报 告
90%馏出温度,℃		230	230	实 测	—	报 告
98%馏出温度,℃	不高于	250	250	280	280	290
残留量及损失量, %	不大于	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0
闪点(闭口),℃	不低于	28	28	38	—	60
运动粘度/(mm <sup>2</sup> /s)						
20℃	不小于	1.25	1.25	1.25	1.0	8.5
-20℃	不大于	8.0	8.0	8.0	6.0(-40℃)	—
冰点,℃	不高于	—	—	-47	—	-46
结晶点,℃	不高于	-60	-50	—	-40	—
芳香烃含量, v%	不大于	—	—	20	20	25
烯烃含量, v%	不大于	—	—	5	—	5
碘值, gI/100g	不大于	3.5	4.2	—	4.2	—
酸度, mgKOH/100mL	不大于	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫含量, m%	不大于	0.2	0.2	0.2	0.25	0.40
硫酸性硫含量, m%	不大于	0.005	0.002	0.001	0.005	0.001
或博士试验法		—	—	通 过	—	—
铜片腐蚀(100℃, 2h), 级	不大于	合 格	合 格	1	1	1
银片腐蚀(50℃, 4h), 级	不大于	1	1	1	—	1
净热值, J/g	不小于	42800	42900	42800	42700	42600
燃烧性能(需满足下列要求之一)						
(1)烟点, mm	不小于	25	25	25	实 测	19.0
(2)聚系烃含量, v%	不大于	3	3	3	—	—
(3)辉光值	不小于	45	45	45	—	50
实际胶质, mg/100mL	不大于	5.0	5.0	5.0	5.0	7.0
铜离子含量, μg/kg	不大于	—	—	150	—	150
水反应						
体积变化, mL	不大于	1	1	1	实 测	1
界面情况, 级	不大于	1b	1b	1b	实 测	1b
分离程度, 级		实 测	实 测	实 测	实 测	
固体颗粒污染物含量, mg/L		—	—	实 测	—	1.0
机械杂质和水分		无	无	—	无	—
水溶性酸或碱		无	无	—	无	—
动态热安定性						
过滤器压力降, kPa	不大于	—	—	10.1	—	—
预热管评级, 级	小 于	—	—	3	—	—
或热氧化安定性						
过滤器压力降, kPa,	不大于	—	—	3.3	—	3.3
预热管评级, 级	小 于	—	—	3	—	3
电导率, (20℃) pS/m		—	—	50~350	—	—
颜 色		—	—	实 测	—	报 告
外 观		—	—	清澈透明	—	—
灰 分, %	不大于	0.005	0.005	—	—	—
饱和蒸气压, kPa	不大于	—	—	—	20	—

附表 3-4 低硫石蜡基原油基础油国内标准

本标准适用于低硫石蜡基原油生产的润滑油基础油,如大庆原油。其粘度指数一般不低于 95,可用于调配粘温性能要求较高的润滑油,按赛氏通用粘度(秒)分级。馏分油有 7 个牌号:75SN、100SN、150SN、200SN、350SN、500SN、650SN;残渣油有一个牌号 150BS。

项 目	75SN	100SN (注 1)	150SN (注 2)	200SN (注 3)	350SN	500SN	650SN	150BS
外观	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
颜色	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
粘度, mm <sup>2</sup> /s								
40℃	13~15	20~22	28~32	38~42	65~72	95~107	120~135	报告
100℃	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	30~33
粘度指数	100	100	100	98	95	95	95	95
闪点(开口),℃	175	185	200	210	220	235	255	290
倾点,℃	-9	-9	-9	-9	-5	-5	-5	-5
酸值, mgKOH/g	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
残炭, %	—	—	—	—	0.10	0.15	0.25	0.70
相对密度 $d_{4}^{20}$	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
苯胺点,℃	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
硫, m%	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
氮, m%	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
磷值, g/l/100g	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告

注:1. 100SN 作为多级油品基础油时,倾点指标按不大于-18℃,粘度指数按不小于 95 控制。

2. 150SN 和 200SN 作为多级油基础油时,倾点指标按不大于-12℃,粘度指数按不小于 95 控制。

3. 将油品注入 100 毫升净量筒中,油品应均匀透明。如有争议时,将油温控制在 25±2℃下,应均匀透明。

附表 3-5 低硫中间基原油基础油国内标准

本标准适用于用低硫中间基原油生产的润滑油基础油,如克拉玛依-白碱滩原油、临商原油等。其粘度指数一般不低于 60,可用于调配粘温性能要求不很高的润滑油。按赛氏通用粘度(秒)分级。馏分油有 11 个牌号,60ZN、75ZN、100ZN、150ZN、200ZN、300ZN、500ZN、600ZN、750ZN、900ZN、900ZN、200ZN,残渣油有 2 个牌号:125/140ZN、200/220ZN。

项 目	60ZN	75ZN	100ZN	150ZN	200ZN	300ZN	500ZN	600ZN	750ZN	900ZN	900ZN	125 /140 ZN	200 /220 ZN
外观	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
颜色	0.5	0.5	1.0	1.5	1.5	2.0	2.5	2.5	3.0	3.5	5.0	6.0	7.5
粘度, mm <sup>2</sup> /s													
40℃	9~10	13~15	18~21	28~32	38~42	55~83	90~102	110~125	135~150	165~180	16~22	26~30	41~45
100℃	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
粘度指数	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	65	70
闪点(开口),℃	140	150	165	170	190	200	215	220	225	235	240	255	280
倾点,℃	-9	-9	-9	-9	-9	-9	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5
酸值, mgKOH/g	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.1	0.1	0.1
残炭, %	—	—	—	—	—	0.02	0.03	0.035	0.04	0.1	0.3	0.5	1.5
相对密度 d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
苯胺点,℃	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
硫, m%	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
氮, m%	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
碘值, gI/100g	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告

注:将油品注入 100 毫升洁净量筒中,油品应均匀透明。如有争议时,将油温控制在 25±2℃下,应均匀透明。

附表 3-6 环烷基原油基础油国内标准

本标准适用于环烷基原油生产的润滑油基础油,如羊三木原油、克拉玛依低凝原油,可用于调配多种特殊用油和低凝固点润滑油。按赛氏通用粘度(秒)分级。有 11 个牌号:60DN、75DN、100DN、150DN、200DN、300DN、500DN、750DN、900DN、1200DN、90DNZ。

项 目	60DN	75DN	100DN	150DN	200DN	300DN	500DN	750DN	900DN	1200DN	90DNZ
外观	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
颜色	0.5	0.5	1.0	1.0	1.5	2.0	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
粘度, mm <sup>2</sup> /s											
40℃	9~10	13~15	18~21	28~32	38~42	57~61	90~102	135~150	165~180	200~230	报告
100℃	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	16~20
粘度指数	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
闪点(开口),℃	140	150	160	165	180	185	195	205	215	225	235
倾点,℃	—50	—45	—40	—35	—35	—29	—23	—18	—15	—9	—4
酸值, mgKOH/g	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.05	0.07	0.1	0.2
残炭, %	—	—	—	—	—	0.10	0.02	0.03	0.04	0.35	0.40
相对密度 d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
苯胺点,℃	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
硫, m%	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
氮, m%	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告
磷值, g/l/100g	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告	报告

注:将油品注入 100 毫升洁净量筒中,油品应均匀透明。如有争议时,将油温控制在 25±2℃下,应均匀透明。

附表 3-7 L-EQC 汽油机油的质量标准(GB11121-89)

项 目	质 量 指 标							
	5W/20	5W/30	10W/30	15W/40	20W/40	20/20W	30	40
运动粘度(100℃),mm <sup>2</sup> /s	5.6~ 小于 9.3	9.3~ 小于 12.5	9.3~ 小于 12.5	12.5~ 小于 16.3	12.5~ 小于 16.3	5.6~ 小于 9.3	9.3~ 小于 12.5	12.5~ 小于 16.3
动力粘度,mPa·s 不大于	3500	3500	3500	3500	4500	4500	—	—
℃	-25	-25	-20	-15	-10	-10	—	—
边界泵送温度,℃ 不高于	-30	-30	-25	-20	-15	-15	—	—
粘度指数 不小于	—	—	—	—	—	—	75	80
闪点(开口),℃ 不低于	180	180	200	200	200	200	210	220
倾点,℃ 不高于	-40	-40	-32	-23	-18	-18	-15	-10
沉淀物,% 不大于	0.01							
水分,% 不大于	痕 迹							
起泡性(泡沫倾向/泡沫稳定性), mL/mL								
24℃ 不大于	25/0							
93℃ 不大于	150/0							
后 24℃ 不大于	25/0							
酸值(加剂前),mgKOH/g	报 告							
残炭(加剂前),%	报 告							
硫酸盐灰分,%	报 告							
硫含量,%	报 告							
磷含量,%	报 告							
钙含量,%	报 告							
钼含量,%	报 告							
锌含量,%	报 告							
高温氧化和轴瓦腐蚀								
轴瓦失重,mg 不大于	50							
活塞裙部漆膜评分不小于	9.0							
粘度变化(100℃)	在等级粘度范围内					—		
发动机试验								
低温锈蚀试验	通 过							
高温氧化和擦伤	通 过							
低温油泥	通 过							

附表 3-8 L-EQD 汽油机油的质量标准 (SH0531-92)

项 目	质 量 指 标									
	10W	5W/30	10W/30	10W/40	15W/40	20W/40	20/20W	30	40	
运动粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	5.6~ 小于 7.4	9.3~ 小于 12.5	9.3~ 小于 12.5	12.5~ 小于 16.3	12.5~ 小于 16.3	12.5~ 小于 16.3	5.6~ 小于 9.3	9.3~ 小于 12.5	12.5~ 小于 16.3	
低温动力粘度, mPa·s	3500 (-20℃)	3500 (-25℃)	3500 (-20℃)	3500 (-20℃)	3500 (-15℃)	4500 (-10℃)	4500 (-10℃)	—	—	
边界泵送温度, ℃	-25	-30	-25	-25	-20	-15	-15	—	—	
粘度指数	—	—	—	—	—	—	—	75	80	
闪点 (开口), ℃	200	180	205	205	210	210	210	210	220	
倾点, ℃	-30	-40	-30	-30	-23	-18	-18	-15	-10	
沉淀物, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
水分, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
泡沫性 (泡沫倾向/泡沫稳定性), mL/mL	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
24℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
93.5℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
后 24℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
残炭 (加剂前), %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
酸值 (加剂前), mgKOH/g	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
硫含量, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
磷含量, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
钙含量, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
钒含量, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
铜含量, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
轴瓦腐蚀试验	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
轴瓦失重, mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
剪切安定性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
100℃ 运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
程序 I, I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
锈蚀平均评分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
发动机油泥、漆膜平均评分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
活塞环槽、环台平均评分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
活塞裙部漆膜平均评分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
凸轮挺杆擦伤平均数	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
油滤网堵塞, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
程序 V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
发动机油泥漆膜平均评分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
精滤器油泥量, g	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
活塞环槽、环台平均评分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
活塞裙部漆膜平均评分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
凸轮挺杆擦伤平均数	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
油滤网堵塞, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	



附表 3-9 L-EQE 汽油机油的质量标准(SH0524-92)

项 目	质 量 标 准					
	5W/30	10W/30	15W/40	20W/20	30	40
运动粘度(100℃),mm <sup>2</sup> /s	9.3~ 小于 12.5	9.3~ 小于 12.5	12.5~ 小于 16.3	5.6~ 小于 9.3	9.3~ 小于 12.5	12.5~ 小于 16.3
低温动力粘度,mPa·s	不大于 3500 (-25℃)	不大于 3500 (-20℃)	不大于 3500 (-15℃)	不大于 4500 (-10℃)	—	—
边界泵送温度,℃	不高于 -30	不高于 -25	不高于 -20	不高于 -15	—	—
粘度指数	不小于 —	不小于 —	不小于 —	不小于 —	75	80
闪点(开口),℃	不低于 180	不低于 205	不低于 210	不低于 210	210	220
倾点,℃	不高于 -40	不高于 -30	不高于 -23	不高于 -18	-15	-10
泡沫性(泡沫倾向/泡沫稳定性),mL/mL						
24℃	不大于 25/0					
93.5℃	不大于 150/0					
后 24℃	不大于 25/0					
沉淀物,%	不大于 0.01					
水分,%	不大于 痕 迹					
残炭(加剂前),%	报 告					
酸值(加剂前),mgKOH/g	报 告					
硫酸盐灰分,%	报 告					
硫含量,%	报 告					
磷含量,%	报 告					
钙含量,%	报 告					
钼含量,%	报 告					
锌含量,%	报 告					
轴瓦腐蚀试验 轴瓦失重,mg	不大于 40					
剪切安定性	不超过牌号油粘度等级规定					
I D 发动机试验						
发动机锈蚀平均评分	不小于 8.5					
挺杆粘结数	无					
I D 发动机试验						
粘度增长(40℃,40h),%	不大于 375					
发动机平均评分(64h)						
发动机油泥	不小于 9.2					
活塞裙部漆膜	不小于 9.1					
油环台沉积物	不小于 4.0					
环粘结	无					
挺杆粘结	无					
擦伤和磨损(64h)	无					
凸轮和挺杆磨损,mm						
平均值	不大于 0.102					
最大值	不大于 0.254					
V D 发动机试验						
发动机油泥平均评分	不小于 9.2					
活塞裙部漆膜平均评分	不小于 6.4					
发动机漆膜平均评分	不小于 6.3					
机油滤网堵塞,%	不大于 10.0					
油环堵塞,%	不大于 10.0					
压缩环粘结	无					
凸轮磨损,mm						
平均值	报 告					
最大值	报 告					

附表 3-10 L-ECC 柴油机油的质量标准(GB11122-89)

项 目		质 量 指 标						
		5W/30	10W/30	15W/40	20W/40	20/20W	30	40
运动粘度(100℃), mm <sup>2</sup> /s		9.3~ <12.5	9.3~ <12.5	12.5~ <16.3	12.5~ <16.3	7.4~ <9.3	9.3~ <12.5	12.5~ <16.3
表观粘度, mPa·s		3500	3500	3500	4500	4500	—	—
℃	不大于	-25	-20	-15	-10	-10	—	—
边界泵送温度, ℃	不高于	-30	-25	-20	-15	-15	—	—
粘度指数	不小于	—	—	—	—	—	75	80
闪点(开口), ℃	不低于	180	205	210	210	205	210	220
倾点, ℃	不高于	-40	-32	-23	-20	-18	-15	-10
沉淀物, %	不大于	0.01						
水分, %	不大于	痕 迹						
起泡性, mL/mL								
24±0.5℃	不大于	25/0						
93±0.5℃	不大于	150/0						
后 24±0.5℃	不大于	25/0						
酸值(加剂前), mgKOH/g		报 告						
残炭(加剂前), %		报 告						
硫酸盐灰分, %		报 告						
硫含量, %		报 告						
磷含量, %		报 告						
钙含量, %		报 告						
钼含量, %		报 告						
锌含量, %		报 告						
高温氧化和轴瓦腐蚀试验								
轴瓦失重, mg	不大于	50						
活塞裙部漆膜评分	不小于	9.0						
剪切安定性		在等级粘度范围				—	—	—
高温清净性和抗磨性试验								
顶环槽积炭填充体积%	不大于	45						
加权总评分	不大于	140						
活塞环测间隙损失, mm	不大于	0.013						

附表 3-11 L-ECD 柴油机油的质量标准(GB11123-89)

项 目		质 量 标 准								
		10W	5W/30	10W/30	15W/30	15W/40	20W/40	20/20W	30	40
运动粘度(100℃),mm <sup>2</sup> /s		5.6~小于7.4	9.3~小于12.5	9.3~小于12.5	9.3~小于12.5	12.5~小于16.3	12.5~小于16.3	7.4~小于9.3	9.3~小于12.5	12.5~小于16.3
动力粘度,mPa·s,	不大于	3500	3500	3500	3500	3500	4500	4500	—	—
℃		-20	-25	-20	-15	-15	-10	-10	—	—
边界泵送温度,℃	不高于	-25	-30	-25	-20	-20	-15	-15	—	—
粘度指数	不小于	—	—	—	—	—	—	—	75	80
闪点(开口),℃	不低于	200	180	205	215	215	215	215	220	230
倾点,℃	不高于	-32	-40	-32	-23	-23	-18	-18	-15	-10
沉淀物,%	不大于	0.01								
水分,%	不大于	痕 迹								
起泡性(泡沫倾向/泡沫稳定性),mL/mL										
24℃	不大于	25/0								
93℃	不大于	150/0								
后 24℃	不大于	25/0								
酸值(加剂前),mgKOH/g		报 告								
残炭(加剂前),%		报 告								
硫酸盐灰分,%		报 告								
硫含量,%		报 告								
磷含量,%		报 告								
钙含量,%		报 告								
钼含量,%		报 告								
锌含量,%		报 告								
高温氧化和轴瓦腐蚀										
轴瓦失重,mg	不大于	50								
活塞裙部漆膜评分	不小于	9.0								
粘度变化(100℃)		—	在等级粘度范围内					—		
高温清净性和抗磨性试验										
顶环槽积炭填充体积,%	不大于	80								
加权总评分,%	不大于	300								
活塞环侧间隙损失,mm	不大于	0.013								

附表 3-12 普通车辆齿轮油的质量标准(SH0350-92)

项 目	质 量 指 标		
	80W/90	85W/90	90
运动粘度(100℃), mm <sup>2</sup> /s	15~19	15~19	15~19
表观粘度(150Pa·s 时), °C	-26	-12	-
粘度指数	-	-	90
倾点, °C	-28	-18	-10
闪点(开口), °C	170	180	190
水分, %	痕 迹	痕 迹	痕 迹
锈蚀试验 15 号钢棒 A 法	无 锈	无 锈	无 锈
起泡性, mL/mL			
24±0.5℃	100/10	100/10	100/10
93±0.5℃	100/10	100/10	100/10
24±0.5℃	100/10	100/10	100/10
铜片腐蚀试验(100℃、3h), 级	1	1	1
最大无卡咬负荷(P <sub>B</sub> ), kg	80	80	80
糠醛或酚含量(未加剂)	无	无	无
机械杂质, %	0.05	0.02	0.02
残炭(未加剂), %		报 告	
酸值(未加剂), mgKOH/g		报 告	
氮含量, %		报 告	
锌含量, %		报 告	
硫酸盐灰分, %		报 告	

附表 3-13 重负荷车辆齿轮油(GL-5)的质量标准(GB13895-92)

项 目		质 量 指 标					
粘度等级		75W	80W/90	85W/90	85W/140	90	140
运动粘度(100℃), mm <sup>2</sup> /s		≥4.1	13.5~ <24.0	13.5~ <24.0	24.0~ <41.0	13.5~ <24.0	24.0~ <41.0
倾点,℃		报告	报告	报告	报告	报告	报告
表观粘度达 150Pa·s 时的温度,℃	不高于	-40	-26	-12	-12	—	—
闪点(开),℃	不低于	150	165	165	180	180	200
成沟点,℃	不高于	-45	-35	-20	-20	-17.8	-6.7
粘度指数	不低于	报告	报告	报告	报告	75	75
起泡性(泡沫倾向), mL							
24℃	不大于	20					
93.5℃	不大于	50					
后 24℃	不大于	20					
腐蚀试验(铜片, 121℃, 3h), 级	不大于	3					
机械杂质, %	不大于	0.05					
水分, %	不大于	痕 迹					
戊烷不溶物, %		报 告					
硫酸盐灰分, %		报 告					
硫, %		报 告					
磷, %		报 告					
氮, %		报 告					
钙, %		报 告					
贮存稳定性							
液体沉淀物, %	不大于	0.5					
固体沉淀物, m%	不大于	0.25					
锈蚀试验							
量板锈蚀面积, %	不大于	1					
齿面、轴承及其分部件锈蚀情况		无 锈					
抗擦伤试验		通 过					
承载能力试验		通 过					
热氧化稳定性							
100℃运动粘度增长, %	不大于	100					
戊烷不溶物, %	不大于	3					
甲苯不溶物, %	不大于	2					

附表 3-14 L-AN 全损耗系统用油的质量标准 (GB443—89)

项 目	质 量 指 标										
品 种	L-AN										
粘度等级(按 GB3141)	5	7	10	15	22	32	46	68	100	150	
运动粘度(40℃),mm <sup>2</sup> /s	4.14~ 5.06	6.12~ 7.48	9.00~ 11.00	13.5~ 16.5	19.8~ 24.2	28.8~ 35.2	41.4~ 50.6	61.2~ 74.8	90.0~ 110	135~ 165	
倾点 <sup>①</sup> ,℃	-5										
水溶性酸或碱	无										
中和值,mgKOH/g	报 告										
机械杂质,%	无			0.005		0.007					
水分,%	痕 迹										
闪点(开口),℃	80	110	130	150	160	180					
腐蚀试验(铜片,100℃,3h)级	1										
色度,号	2			2.5		报 告					

(1) 当本产品用于寒区时, 其倾点指标可由供需双方协商后另订。

附表 3-15 变压器油的质量标准

项 目	变压器油 GB2536—90			超高压变压器油 SH0040—91		
	10	25	45	25	45	
牌 号				透明、无沉淀物和悬浮物		
外观				895		
密度(20℃), kg/m <sup>3</sup>	不大于					
运动粘度, mm <sup>2</sup> /s						
100℃	—	—	—	13	12	报告
40℃	13	13	11	—	—	报告
0℃	—	—	—	200	—	—
-10℃	—	—	—	1800	—	—
-30℃	—	—	—	—	—	—
倾点, ℃	-7	-22	报告	-22	报告	报告
凝点, ℃	—	—	-45	—	-45	-45
闪点, (闭口), ℃	140	135	135	140	135	135
酸值, mgKOH/g	不大于			0.01		
腐蚀性硫				非腐蚀性		
氧化安定性						
氧化后酸值, mgKOH/g	不大于			0.2		
氧化后沉淀, %	不大于			0.05		
水溶性酸或碱				无		
击穿电压(间距 2.5mm, 交货时), kV	不小于			35		
介电损耗因数(90℃)	不大于			0.005		
界面张力, mN/m	不小于			40		
水分, mg/kg				报告		
色度				—		
析气性, μL/min	不大于			—		
比色散				—		
				不大于 50(出厂)		
				1		
				+5		
				报告		

附表 3-16 道路石油沥青的质量标准(SH0522-92)

项 目	质 量 指 标						
	200号	180号	140号	100号甲	100号乙	60号甲	60号乙
针入度(25℃,100g)1/10mm	201~300	161~200	121~160	91~120	81~120	51~80	41~80
延度(25℃),cm <sup>(1)</sup>	—	100 <sup>(2)</sup>	100 <sup>(2)</sup>	90	60	70	40
软化点(环球法),℃	30~45	35~45	38~48	42~52	42~52	45~55	45~55
溶解度(三氯乙烯、三氯甲烷或苯),%	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0
蒸发后针入度比 <sup>(2)</sup> ,%	50	60	60	65	65	70	70
闪点(开口),℃	180	200	230	230	230	230	230
蒸发损失(163℃,5h),%	1	1	1	1	1	1	1

注:(1)当25℃延度达不到100cm时,如15℃延度不小于100cm,也认为是合格的。

(2)蒸发损失后针入度与蒸发前针入度之比乘以100,即为蒸发后针入度比。



附表 3-17 延迟石油焦(生焦)的质量标准(SH0527-92)

项 目	质 量 指 标									
	—级品	合格品								
		1A	1B	2A	2B	3A	3B			
硫含量,%	不大于	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0			
挥发分,%	不大于	12	14		17	18	20			
灰分,%	不大于	0.3	0.5			0.8	1.2			
水分 <sup>(1)</sup> ,%	不大于	3								
真密度,g/cm <sup>3</sup>		2.08~2.13	报 告		—					
粉焦量(块粒 8mm 以下),%	不大于	25			—					
硅含量,%	不大于	0.08	—							
钒含量,%	不大于	0.015	—							
铁含量,%	不大于	0.08	—							

注: (1) 测定水分时允许在焦堆上采样, 水分指标不作拒收条件, 只供计算验收数量的数据, 超过规定水分时, 即在总焦量中扣除多余部分的水量。

附表 3-18 石油酸的质量标准(SH0530—92)

项目	质量指标									
	一级品					合格品				
	85号	75号	65号	55号	85号	75号	65号	55号	85号	55号
纯碱值,mgKOH/g	210	200	185	175	210	200	185	175		175
粗碱值,mgKOH/g	报 告					报 告				
石油酸含量,m%	85	75	65	55	85	75	65	55		55
水分,m%	2					2				
脂肪酸含量,m%	2					报 告				
色度,号(稀释) <sup>(1)</sup>	7					报 告				

注: (1)用 85%符合 GB253 煤油中合格品稀释后测定。

# 附录四 1993 年世界油气估计探明储量及油气产量

附表 4-1 1993 年世界油气估计探明储量 单位:万吨(石油),亿米<sup>3</sup>(天然气)

国家或地区	估计探明储量 1994 年 1 月 1 日		国家或地区	估计探明储量 1994 年 1 月 1 日		国家或地区	估计探明储量 1994 年 1 月 1 日	
	石油	天然气		石油	天然气		石油	天然气
亚太地区	611602	100326	克罗地亚	2067	354	科特迪瓦	685	142
阿富汗		991	捷克和斯洛伐克	205	130	利比亚	312329	12961
澳大利亚	22118	5549	匈牙利	1905	966	马达加斯加		20
孟加拉国	55	7132	波兰	504	1550	摩洛哥	15	9
文莱	18493	3962	罗马尼亚	21490	2264	莫桑比克		651
中国	328767	16697	南斯拉夫	1062	447	纳米比亚		1472
印度	81108	7175	中东	9080355	447416	尼日利亚	245203	33960
印度尼西亚	79164	18222	阿布扎比	1263014	53317	卢旺达		566
日本	743	296	巴林	953	1670	索马里		57
马来西亚	58904	21706	迪拜	54795	1254	南非	562	267
缅甸	685	2773	伊朗	1272055	206590	苏丹	4110	849
新西兰	2173	893	伊拉克	1369863	30989	坦桑尼亚		1160
巴基斯坦	2785	6492	以色列	46	4	突尼斯	23288	906
巴布亚新几内亚	3471	4245	约旦	14	57	扎伊尔	2562	283
菲律宾	3822	843	科威特	1287671	14829	西半球	2107352	149501
泰国	2446	1624	中立区	68493	283	阿根廷	21507	7500
越南	6849	1047	阿曼	64384	5660	巴巴多斯	48	2
西欧	227989	54090	卡塔尔	51082	70750	玻利维亚	1485	1112
奥地利	1298	189	哈伊马角	5479	311	巴西	49315	1366
丹麦	10684	1209	沙特阿拉伯	3543877	52457	加拿大	69802	26835
法国	2431	351	沙迦	20548	3028	智利	4110	1104
德国	6155	3428	叙利亚	23288	1981	哥伦比亚	26510	2830
希腊	562	85	也门	54795	4245	古巴	1370	28
爱尔兰		173	非洲	848807	97224	厄瓜多尔	27589	1075
意大利	8500	3018	阿尔及利亚	126027	36224	危地马拉	2836	3
荷兰	1809	19288	安哥拉	20548	509	墨西哥	697603	20080
挪威	127175	19948	贝宁	273		秘鲁	5218	1992
西班牙	308	198	喀麦隆	5479	1104	苏里南	770	
土耳其	6680	105	刚果	11370	764	特立尼达和多巴哥	6384	2396
英国	62387	6096	埃及	86301	4358	美国	325274	46699
东欧和独联体	810521	571032	赤道几内亚	49	368	委内瑞拉	867534	36479
阿尔巴尼亚	2260	99	埃塞俄比亚		226			
保加利亚	205	71	加蓬	10000	142	世界总计	13686626	1419588
独联体	780822	565151	加纳	7	226	其中欧佩克	10577135	571787

美国《油气杂志》,1993 年 12 月 27 日

附表 4-2 1993 年世界原油产量 (单位:万吨)

国家或地区	产量	国家或地区	产量	国家或地区	产量
世界总产量	298093	独联体	39233	埃及	4472
亚洲、大洋洲		罗马尼亚	695	赤道几内亚	20
澳大利亚	2564	塞尔维亚	118	加蓬*	1484
孟加拉国	5	克罗地亚	200	摩洛哥	1
文莱	794	阿尔巴尼亚	40	科特迪瓦	2.5
缅甸	70	保加利亚	5	利比亚*	6836
中国	14477	捷克和斯洛伐克	10	尼日利亚*	9479
印度	2622	匈牙利	159	突尼斯	501
印度尼西亚*	6613	波兰	17	扎伊尔	120
日本	78	中东		贝宁	14
马来西亚	3200	阿布扎比*	8922	加纳	80
新西兰	175	巴林	180	南非	21
巴基斯坦	313	中立区	1809	苏丹	10
巴布亚新几内亚	623	迪拜*	1819	美洲	
菲律宾	51	伊朗*	18200	阿根廷	2874
泰国	257	伊拉克*	2179	巴巴多斯	6
越南	613	以色列	1	玻利维亚	102
欧洲		约旦	0.5	巴西	3157
奥地利		科威特*	8461	智利	72
丹麦	813	阿曼	3874	哥伦比亚	2249
法国	272	卡塔尔*	2138	古巴	125
德国	306	哈伊马角*	5	厄瓜多尔*	1704
希腊	57	沙特阿拉伯*	39907	危地马拉	34
意大利	430	沙迦*	200	墨西哥	13317
荷兰	229	叙利亚	2882	秘鲁	632
挪威	11237	也门	1042	苏里南	27
西班牙	92	非洲		特立尼达和多巴哥	598
土耳其	379	阿尔及利亚*	3750	委内瑞拉*	11659
英国	9331	安哥拉	2492	美国	34480
		喀麦隆	594	加拿大	8421
		刚果	1000		

注:标\*号的为欧佩克成员国;欧佩克国家的原油总产量为123455万吨。

引自美国《油气杂志》,1993年12月27日

附表 4-3 1993 年世界天然气产量 (单位:亿米<sup>3</sup>)

国家或地区	产量	国家或地区	产量	国家或地区	产量	国家或地区	产量
西半球	7954	意大利	193	阿尔及利亚	506	其他中东国家	2
美国	5442	德国	177	埃及	87	亚太地区	1782
加拿大	1564	丹麦	42	利比亚	64	印度尼西亚	532
墨西哥	371	法国	36	尼日利亚	47	澳大利亚	240
委内瑞拉	223	奥地利	15	安哥拉	6	马来西亚	207
阿根廷	173	西班牙	6	突尼斯	2	中国	165
特立尼达	52	土耳其	2	加蓬	1	印度	156
哥伦比亚	41	其他西欧国家	26	中  东	1122	巴基斯坦	147
巴  西	33	东欧及独联体	7957	沙特阿拉伯	321	泰  国	89
玻利维亚	31	独联体	7604	伊  朗	288	文  莱	88
秘  鲁	13	罗马尼亚	213	阿联酋	243	新西兰	48
智  利	11	匈牙利	53	卡塔尔	80	日  本	21
厄瓜多尔	1	克罗地亚	19	巴  林	51	越  南	7
西  欧	2231	塞尔维亚	9	科威特	45	其他亚太国家	80
荷  兰	855	阿尔巴尼亚	1	叙利亚	37	世界总计	21758
英  国	631	其他东欧国家	57	阿  曼	35	其中欧佩克	2368
挪  威	248	非  洲	712	伊拉克	19		

引自美国《油气杂志》,1994 年 3 月 14 日